

Untersuchungen zu Koopmans' Theorem mit Hilfe der Methode der Konfigurationswechselwirkung

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Günther Lauer

aus Frankenberg

Marburg/Lahn 1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Untersuchungen zu Koopmans' Theorem mit Hilfe der Methode der Konfigurationswechselwirkung

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Günther Lauer

aus Frankenberg

Marburg/Lahn 1977



Von dem Fachbereich Physikalische Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als
Dissertation angenommen am 9.12.1977
Tag der mündlichen Prüfung 13.12.1977
Berichterstatter : Prof. Dr. Armin Schweig
Mitberichterstatter : Prof. Dr. Horst-Dieter Försterling

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theorie	4
2.1. Allgemeine Grundlagen	4
2.2. CI-Verfahren zur Berechnung von Ionen- energien	8
2.3. Das Selektionsverfahren	14
2.4. Das Störungsverfahren	16
2.5. Elektronendichten aus CI-Eigenvektoren	19
2.6. Praktische Durchführung	22
3. Anwendung	24
3.1. Konvergenz bei großen Konfigurationen- räumen	24
3.2. Vergleich der Ergebnisse von CI-Rechnungen in ab initio-Verfahren mit denen in semi- empirischen Verfahren	26
3.3. Ergebnisse mit semiempirischen Verfahren an ausgewählten Beispielen	36
3.4. Graphische Darstellung von Reorganisations- effekten unter Einschluß der Korrelation	46
4. Zusammenfassung	52
Anhang 1 Ermittlung spinrichtiger Konfigurationen	53
Anhang 2 Zusammenfassung aller Determinanten	56
Anhang 3 Matricelemente	57
5. Literaturverzeichnis	84

1. Einleitung

Nach Koopmans' Theorem¹⁾ ist das vertikale Ionisierungspotential (VIP) eines Moleküls, $I_{i,Koopmans}$, gegeben durch

$$I_{i,Koopmans} = -\epsilon_i, \quad (1.1)$$

wobei ϵ_i die SCF (Self Consistent Field)-Orbitalenergie des i-ten besetzten Molekülorbitals (MO) ist. Der Zusammenhang zwischen den Koopmans' VIP's und den experimentellen VIP's läßt sich beschreiben durch

$$I_i = -\epsilon_i - R + C, \quad (1.2)$$

wobei R und C für die Reorganisations- bzw. die Korrelationskorrektur stehen. Da bei der Berechnung der Ionisierungspotentiale (IP) durch Reorganisation eine Erniedrigung der Koopmans' IP's erwartet wird und durch die Differenz zwischen der Korrelationsenergie des neutralen Moleküls und des Kations wieder eine Erhöhung des IP's eintritt, wurde Beziehung (1.2) so geschrieben, daß R und C beide positiv werden^{2,3)}.

Es sind verschiedene Verfahren zur Berechnung der Koopmans' Defekte $(-R+C)$ ⁴⁾ bekannt. Benutzt man die RHF (restricted Hartree Fock)-SCF-Methode⁵⁾ und berechnet das VIP durch Differenzbildung der Gesamtenergien des entsprechenden Kations und des neutralen Moleküls⁶⁻⁸⁾, so wird nur die Reorganisation R berücksichtigt. Die Korrelationsenergiedifferenz C bleibt unberücksichtigt. Wird die Gesamtenergie des Ions mit der UHF (unrestricted Hartree Fock)-SCF-Methode⁹⁾ berechnet, so wird nur ein Teil der Korrelationsenergie erfasst¹⁰⁾.

Verfahren, die Reorganisation und Korrelation gleichermaßen berücksichtigen, sind:

- a) die Vielteilchen-Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie^{11,12)};
- b) die Vielteilchen-Theorie der zweiten Quantisierung¹³⁻¹⁶⁾;
- c) die normale Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie^{3,17,18)};
- d) die Methode der Konfigurationswechselwirkung^{8,10,19-21,85,101)}
(Configuration Interaction, CI).

Dabei basieren vier der zitierten CI-Verfahren^{8,10,20,101)} auf einer RHF-Berechnung des Ionengrundzustandes. Die Energien der angeregten Ionen werden dabei aus einer CI-Rechnung für einfach oder mehrfach angeregte Konfigurationen erhalten. Ein weiteres Verfahren²¹⁾ beruht auf einer SCF-MO-Berechnung des Molekülgrund-

zustandes in Verbindung mit einer CI-Rechnung mit einfach angeregten, nicht spinadaptierten Konfigurationen.

Ziel dieser Arbeit war es, ein allgemein anwendbares CI-Verfahren zu entwickeln, um ausgehend von den closed-shell-SCF-MO's des neutralen Moleküls, dessen Ionisierungspotentiale zu berechnen. Um ein theoretisch vertretbares, abgeschlossenes Verfahren zu erhalten, müssen dabei alle mit den interessierenden Ausgangskonfigurationen wechselwirkenden Konfigurationen berücksichtigt werden, also alle Einfach- und Zweifachanregungen. Wenn auch eine begrenzte Anzahl einfach angeregter Konfigurationen schon eine Energieänderung ergibt^{24,52)}, so muß doch die Zuverlässigkeit dieser Rechnungen bezweifelt werden⁵²⁾, da nicht abzuschätzen ist, welcher Anteil an Reorganisation und Korrelation eingeht.

In (1.2) geht die Korrelationsdifferenz C zwischen Molekül und Ion ein, deshalb muß zusätzlich zur CI-Rechnung für den einzelnen Ionenzustand noch eine CI-Rechnung für den Grundzustand im neutralen Molekül durchgeführt werden. Da die Zahl aller Einfach- und Zweifachanregungen von solchen CI-Rechnungen die Kapazität von Großrechnern übersteigt (zumindest bei größeren Molekülen), muß unter allen diesen Konfigurationen eine sinnvolle Auswahl getroffen werden. Eine erste Reduzierung des Problems läßt sich durch die Ausnutzung der molekularen Symmetrie erzielen. Außerdem wird eine weitere Senkung der in die CI-Rechnung eingehenden Konfigurationenzahl mit Hilfe eines Selektionsverfahrens erreicht. Dadurch gehen nur diejenigen Konfigurationen in die CI-Rechnung ein, die die größten Beiträge zur CI-Wellenfunktion des zu berechnenden Zustandes liefern. Die dann übrigbleibenden Konfigurationen werden mit Hilfe eines störungstheoretischen Verfahrens berücksichtigt.

Das entwickelte CI-Verfahren läßt sich an alle SCF-MO-Verfahren anschließen. Durchgeführt wurden Berechnungen mit den semiempirischen Verfahren CNDO/2²²⁾, CNDO/S^{23,24)}, INDO²²⁾, MNDO²⁵⁻²⁷⁾ und LNDO/S²⁸⁾. LNDO/S ist vor allen anderen Verfahren dadurch ausgezeichnet, daß seine Parameter unter Einschluß des CI-Verfahrens optimiert wurden. Einige kleine ausgewählte Moleküle wurden außerdem mit einem ab initio-Verfahren²⁹⁾ berechnet.

In einem zweiten Teil dieser Arbeit werden die mit dem CI-Verfahren berechneten VIP's mit experimentellen Ergebnissen aus der Photoelektronenspektroskopie³⁰⁻³⁴⁾ verglichen. Dabei werden auch anwendungstechnische Probleme des beschriebenen Verfahrens diskutiert. Wenn möglich werden die Ergebnisse an ausgewählten Beispielen mit denen anderer Methoden verglichen.

Da aus den CI-Wellenfunktionen der Rechnung die Elektronendichten der verschiedenen Ionen bzw. des neutralen Moleküls erhalten werden können³⁵⁾, ist es möglich, durch Differenzbildung die mit der Ionisierung verbundene Dichteänderung darzustellen. Durch Vergleich mit den SCF-MO-Dichten läßt sich dann auch die Wirkung von Reorganisation und Korrelation veranschaulichen.

2. Theorie

2.1. Allgemeine Grundlagen

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung³⁶⁾ kann für ein N-Elektronensystem nicht exakt gelöst werden.

Durch Anwendung der Born-Oppenheimer-Approximation³⁷⁾, der Orbitalapproximation²⁵⁾, des Variationsprinzips^{38,39)} und der Roothaanmethode^{40,41)} erhält man Näherungslösungen für ein solches System, dessen N-Elektronenwellenfunktion als Slater-determinante²⁵⁾ geschrieben werden kann. Die Determinante wird meist in Kurzform geschrieben, wobei die Diagonalelemente für die gesamte Determinante stehen, z.B. die eines Grundzustandes:

$$|\Psi_0\rangle = |\bar{1}\bar{1} \dots i\bar{i} \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (2.1)$$

Hierbei stehen i und $\bar{i}$ für die Spinorbitale ψ_i (α -Spin) und $\bar{\psi}_i$ (β -Spin), während N die Anzahl der Elektronen angibt.

Ersetzt man in der Slaterdeterminante (2.1) ein oder mehrere besetzte Molekülorbitale (MO) durch virtuelle Orbitale (VO), so werden wieder auf die Anzahl der Elektronen normierte Slater-determinanten erhalten. Eine solche Slaterdeterminante wird Konfiguration genannt. Alle möglichen Konfigurationen zusammen genommen bilden wieder wie die MO's und VO's eine orthonormale Basis.

Die Gesamtwellenfunktion $|\Phi\rangle$ eines Zustands, z.B. des Grundzustands, wird durch eine Entwicklung in diese Basis aller Slaterdeterminanten $|\Psi_K\rangle$ (Konfigurationen) erhalten:

$$|\Phi\rangle = \sum_K c_K |\Psi_K\rangle \quad (2.2)$$

Eine solche Entwicklung wird als Konfigurationswechselwirkung (Configuration Interaction; CI)⁴²⁾ bezeichnet. Im folgenden wird $|\Phi\rangle$ nur noch nach symmetrie- und spinrichtigen Konfigurationen entwickelt, da dies eine Verkürzung der Entwicklung bewirkt. Spinrichtige (spinadaptierte) Konfigurationen lassen sich als Linearkombinationen von Slaterdeterminanten erhalten⁴³⁾.

Wird die Anzahl der berücksichtigten Konfigurationen sukzessive

erhöht, so erhält man eine im Prinzip beliebig genaue Näherung für $|\phi\rangle$. Zur Vereinfachung betrachtet man nur eine begrenzte Zahl von Konfigurationen. Dies ist zulässig, da Konfigurationen, deren Energien sehr stark von der Energie eines Zustands abweichen, nur wenig zur Entwicklung beitragen⁴⁴⁾.

Als Basis für eine CI-Entwicklung kommt außer den Roothaan SCF-MO's⁴⁰⁾ jeder andere Satz von Funktionen in Frage, wenn er vollständig und orthonormiert ist.

Die auf M Glieder ($K = 1, 2, 3 \dots M$) verkürzte Entwicklung für $|\phi\rangle$ (Gl. (2.2)) führt zu einem System linearer homogener Gleichungen:

$$\sum_{K=1}^M (H_{IK} - E S_{IK}) C_{KI} = 0 \quad (I = 1, 2, 3 \dots M) \quad (2.3)$$

Bei Einhaltung der Normierungsbedingung $\langle \phi | \phi \rangle = 1$ sind die Matricelemente H_{IK} durch

$$H_{IK} = \langle \Psi_I | \underline{H} | \Psi_K \rangle \quad (2.4)$$

gegeben, und S_{IK} bezeichnet das Überlappungsintegral zwischen den Slaterdeterminanten $|\Psi_I\rangle$ und $|\Psi_K\rangle$:

$$S_{IK} = \langle \Psi_I | \Psi_K \rangle = \delta_{IK} \quad (2.5)$$

$|\Psi_I\rangle$ und $|\Psi_K\rangle$ können auch normierte Linearkombinationen von Slaterdeterminanten sein (spinrichtige Konfigurationen, s.o.). Das Gleichungssystem (2.3) - (2.5) ist nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren zu lösen⁴⁵⁾. Die tiefste Wurzel $E_0^{(M)}$ der Säkulargleichung

$$|H_{IK} - E S_{IK}| = 0, \quad (2.6)$$

ist eine Näherung für die Grundzustandsenergie E_0 , und die entsprechenden Koeffizienten C_{KO} liefern die zugehörige Wellenfunktion.

Die Matricelemente H_{IK} zwischen spinrichtigen Konfigurationen erhält man als Summe von Matricelementen über einfache Slaterdeterminanten. Zusammengefaßt ergeben sich für H_{IK} die fol-

genden Ausdrücke³⁹⁾:

1.) die Diagonalelemente:

$$H_{II} = \sum_I \langle \psi_I | H | \psi_I \rangle + \sum_{ln} (\langle \psi_I \psi_n | V | \psi_I \psi_n \rangle - \langle \psi_I \psi_l | V | \psi_n \psi_n \rangle) \quad (2.7)$$

Sie enthalten im ersten Glied die Summe über die Diagonalmatrixelemente des Corenergieoperators H^C . Das zweite Glied steht für die Diagonalmatrixelemente des Elektronenabstoßungsoperators V , wobei die darin vorkommenden Integrale Abstoßungsintegrale über MO's sind. Allgemein schreibt man für sie die Abkürzung $[ij,kl]$. Sie sind nur ungleich null, wenn die Spin-MO's mit den Indices i und j , bzw. k und l die gleiche Spinfunktion haben. Die Spezialfälle in (2.7), $J_{nl} = [nn,11]$ bzw. $K_{nl} = [nl,nl]$, werden als Coulomb- bzw. Austauschintegrale bezeichnet. Gl. (2.7) läßt sich deshalb vereinfacht schreiben:

$$H_{II} = \sum_I H_{II}^C + \sum_I \sum_n (J_{ln} - K_{ln}). \quad (2.8)$$

Werden diese Diagonalelemente auf die Energie des Grundzustands bezogen und wird die Definition der Orbitalenergie ϵ ³⁹⁾ berücksichtigt, so können die Diagonalelemente auf eine Form gebracht werden, bei der keine Summen mehr vorkommen (siehe auch Kap. 2.2).

2.) die Nichtdiagonalelemente:

a) die Konfigurationen $|\psi_I\rangle$ und $|\psi_K\rangle$ unterscheiden sich in einem Spinorbital, in i und k :

$$H_{IK} = H_{ik}^C + \sum_{l \neq i,k} ([1l,ik] - [il,k1]) \quad (2.9)$$

Mit Hilfe der Definition der Fockmatrixelemente³⁹⁾

$$F_{ik} = H_{ik}^C + \sum_j ([jj,ik] - [ij,jk]) \quad (2.10)$$

wird (2.9) zu

$$H_{IK} = F_{ik} - \sum_j ([jj,ik] - [ij,jk]) + \sum_{l \neq i,k} ([1l,ik] - [il,k1]) \quad (2.11)$$

Hierbei läuft die erste Summe über alle in der SCF-Determinante besetzten Spin-MO's, während die zweite Summe alle Spin-MO's der Determinanten aus den wechselwirkenden Konfigurationen erfaßt, außer den sich unterscheidenden Spin-MO's i und k. Alle Summen werden sich aufheben, bis auf diejenigen mit den Spin-MO's j bzw. l, die in der anderen Summe nicht vorkommen. Zur Berechnung der Wechselwirkung sucht man diese Spin-MO's durch Vergleich der Determinanten der SCF-Rechnung und der Konfigurationen (i,k ausnehmen!) und setzt sie in die jeweils richtige Summe von Gl. (2.11) ein. Da die F_{ik} aus der SCF-Rechnung bekannt sind bzw. in dieser Arbeit durch die Verwendung von Determinanten aus SCF-MO's null werden⁵⁹⁾, erhält man Wechselwirkungen, bei denen keine Summen mehr enthalten sind, sondern nur noch einzelne Integrale.

b) die Konfigurationen unterscheiden sich in zwei Spinorbitalen, in i und k, j und m:

$$H_{IK} = [ik, jm] - [im, jk] \quad (2.12)$$

c) die Konfigurationen $|\Psi_I\rangle$ und $|\Psi_K\rangle$ unterscheiden sich in mehr als zwei Spinorbitalen:

$$H_{IK} = 0 \quad (2.13)$$

Die Berechnung der Matrixelemente mit Hilfe der Gl. (2.7) - (2.13) vereinfacht sich bei einer Hartree-Fock-Basis dadurch, daß auf Grund des Brillouin' Theorems⁴⁶⁾ die Matrixelemente $H_{OK} = H_{KO}$ zwischen der Grundzustandskonfiguration $|\Psi_0^{HF}\rangle$ und sämtlichen einfach angeregten Konfigurationen gleich Null sind. Da die einfach angeregten Konfigurationen jedoch im allgemeinen nicht verschwindende Matrixelemente mit den zweifach angeregten Konfigurationen haben, verschwinden ihre Koeffizienten in Gl. (2.2) nicht. Die Grundzustandskonfiguration wird in der erhaltenen CI-Wellenfunktion den Hauptanteil ausmachen, d.h. mit dem größten Koeffizienten erscheinen. Die einfach angeregten Konfigurationen tragen wenig bei, die zweifach angeregten wesentlich mehr, dies folgt aus obigen Überlegungen.

Aus einer solchen CI-Rechnung erhält man die Korrelationsenergie

des Molekülgrundzustands. Nach Gl. (1.2) wird sie benötigt, um die VIP's mit einem CI-Verfahren berechnen zu können. Solche Grundzustandskorrelationsberechnungen sind seit längerem in der Literatur bekannt⁴⁷⁾. In dieser Arbeit wurde dafür das Singulett-CI-Programm von Schulte⁴⁸⁾ benutzt. Das CI-Verfahren, mit dem die Energie der Ionen berechnet wurde, soll in einem separaten Teil (Kap. 2.2) beschrieben werden.

Durch die allgemeine Anwendbarkeit der CI-Methode auf alle SCF-Verfahren beziehen sich die weiteren Näherungen auf die zugrunde gelegten SCF-Verfahren. Berechnet man alle in der Rootaanmethode auftretenden Integrale (ab initio-SCF) und verwendet große Basissätze, um gute Ergebnisse zu erhalten⁴⁹⁾, erhöht sich die Rechenzeit bei größeren Molekülen sehr stark. Da außerdem die CI-Rechnung direkt von der Anzahl der Integrale in SCF-Rechnungen abhängig ist, macht eine beschränkte Rechenkapazität weitere Vereinfachungen notwendig.

Die semiempirischen SCF-MO-Verfahren enthalten durch die Valenzschalenapproximation²²⁾, die ZDO-Näherung⁵⁰⁾ und die Einführung empirischer Parameter⁵¹⁾ drastische Vereinfachungen, wodurch ihr Rechenzeitbedarf sehr gering wird. Solche Verfahren sind die CNDO/2- (Complete Neglect of Differential Overlap)²²⁾, die CNDO/S-Methode (S: Spectroscopy)^{23,24)}. In der INDO- (Intermediate Neglect of Differential Overlap)²²⁾, der LNDO/S- (Local Neglect of Differential Overlap)^{28,48)} und MNDO- (Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap)²⁷⁾ Methode werden weniger drastische Vernachlässigungen gemacht.

Alle Verfahren sind in der Literatur bzw. an den zitierten Stellen ausführlich beschrieben, so daß hier auf eine nähere Beschreibung verzichtet werden kann. Der weitere theoretische Teil beschränkt sich deshalb auf das neu entwickelte CI-Verfahren zur Berechnung der Ionenenergien, sowie auf die Berechnung der Elektronendichten mit Hilfe der CI-Wellenfunktionen.

2.2 CI-Verfahren zur Berechnung von Ionenenergien

Aus der Slaterdeterminante des closed-shell-Grundzustandes (Gl. (2.1)) können die Slaterdeterminanten der verschiedenen

Kationenzustände durch die Entfernung eines besetzten Spin-MO's erhalten werden^{21,52)}. Die entstandenen Slaterdeterminanten werden Koopmans-Konfigurationen genannt⁵³⁾. Sie sind Dublettfunktionen:

$$|^2\Psi_i\rangle = |1\bar{1}\dots i\dots \frac{N}{2} \frac{\bar{N}}{2}| \quad (2.14)$$

Auf diese Weise können $\frac{N}{2}$ verschiedene Koopmans-Konfigurationen erzeugt werden. Ersetzt man ein bzw. zwei weitere Spin-MO's durch VO's, werden einfach bzw. zweifach angeregte Konfigurationen zu den Koopmans-Konfigurationen erhalten. Sie werden zur Unterscheidung Nicht-Koopmans-Konfigurationen genannt. Zu beachten ist, daß Koopmans-Konfigurationen im Gegensatz zu der aus SCF-MO's aufgebauten Grundzustandsdeterminante (Gl. (2.1)) auch mit einfach angeregten Konfigurationen wechselwirken.

Den einfachsten Typ von einfach angeregten Konfigurationen erhält man, wenn das i-te besetzte MO aus der Determinante in Gl. (2.14) entfernt und durch ein VO u ersetzt wird. Die entstandene Dublettfunktion hat ein ungepaartes Spin-MO :

$$|^2\Psi_{ii}^u\rangle = |1\bar{1}\dots u\dots \frac{N}{2} \frac{\bar{N}}{2}| \quad (2.15)$$

Beide Slaterdeterminanten $|\Psi_i\rangle$ (2.14) und $|\Psi_{ii}^u\rangle$ (2.15) sind spinrichtige Konfigurationen, da sie Eigenfunktionen sowohl zum S_z -Operator als auch zum S^2 -Operator sind⁴³⁾. Der Übersicht halber wird nun $|\Psi_i\rangle$ (2.14) Dublettkonfiguration Typ I und $|\Psi_{ii}^u\rangle$ (2.15) Typ II genannt.

Wird nun in der Slaterdeterminante (2.14) ein MO j durch ein VO u ersetzt, so entsteht eine Slaterdeterminante mit 3 ungepaarten Elektronen, deren Spins auf $2^3 = 8$ verschiedene Weisen angeordnet werden können. Nach einem genealogischen Schema (branching diagram)⁵⁴⁾ erhält man in einem System von 3 ungepaarten Elektronen ein spinrichtiges Quartett und zwei spinrichtige Dubletts. Sie können durch Linearkombination der 3 Determinanten mit $M_S = 1/2$ erzeugt werden. Dazu wird aus einem Satz von Produkten orthonormierter, linear unabhängiger Drehimpulseigenfunktionen (hier Spineigenfunktionen) durch unitäre Transformation ein neuer Satz von Drehimpulseigenfunktionen erzeugt,

die ebenfalls linear unabhängig und orthogonal sind³⁹⁾. Es gibt zwei Möglichkeiten, zu den Koeffizienten dieser Transformation zu kommen.

- a) Man stellt die Matrix des $\underline{S}^2$ -Operators auf und erhält durch die Diagonalisierung die Koeffizienten für die einzelnen Determinanten.
- b) Für die hier anstehende Aufgabe, nämlich die Drehimpulseigenfunktionen des N-Elektronenproblems aus den Produktfunktionen des N-1- und des 1-Elektronenproblems zu erhalten, sind die Koeffizienten tabelliert⁵⁵⁾. Sie gelten allgemein für jedes N-Elektronenproblem und werden Clebsch-Gordan-Koeffizienten genannt. Über die Transformationsgleichungen für die praktische Berechnung vgl. Anhang 1.

Mit beiden Berechnungsmöglichkeiten a) und b) erhält man folgende spinrichtigen Konfigurationen für das 3 Elektronenproblem^{56,57)}:

$$|2\psi_{ij\alpha}^u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (A - C) \quad (2.16)$$

$$|2\psi_{ij\beta}^u\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (A - 2B + C) \quad (2.17)$$

$$|4\psi_{ij}^u\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (A + B + C) \quad (2.18)$$

Die 3 Determinanten A, B und C sind in Anhang 2 aufgeführt.

Die beiden Dublett Konfigurationen $|^2\psi_{ij\alpha}^u\rangle$ und $|^2\psi_{ij\beta}^u\rangle$ nennen wir Typ III und Typ IV, und die Quartett Konfiguration $|^4\psi_{ij}^u\rangle$ nehmen wir als Typ I.

Die Dublett Konfigurationen Typen II bis IV sind alle einfach angeregte Konfigurationen zur Koopmans-Konfiguration Typ I. Weitere wechselwirkende Konfigurationstypen können also nur zweifach angeregt sein. Ersetzt man in (2.14) zwei j-te bzw. ein i-tes und ein j-tes MO durch zwei VO's u , erhält man den einfachsten Typ davon, die Dublett Konfiguration Typ V. Da nur ein ungepaartes Elektron vorhanden ist, besteht diese Konfiguration wieder nur aus einer Determinante:

$$|^2\psi_{ijv}^{uu}\rangle = |1\bar{1} \dots 1 \dots u\bar{u} \dots \frac{N}{2} \frac{\bar{N}}{2}| \quad (2.19a)$$

$$\text{bzw. } |^2\psi_{iijv}^{uu}\rangle = |1\bar{1} \dots u\bar{u} \dots j \dots \frac{N}{2} \frac{\bar{N}}{2}| \quad (2.19b)$$

Auf drei unabhängige Elektronen stößt man wieder, wenn man in Gl.(2.14) ein MO j und ein MO k durch zwei VO's u ersetzt oder zwei MO's j bzw. ein MO i und ein MO j durch ein VO u und ein VO v ersetzt. Die Dublett-konfigurationen Typen VI bis IX und Quartett-konfigurationen Typen II und III lauten entsprechend denen von Gl.(2.16) - (2.18):

$$|{}^2\psi_{ijkVI}^{uu}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (A - C) \quad (2.20)$$

$$|{}^2\psi_{ijkVII}^{uu}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (A - 2B + C) \quad (2.21)$$

$$|{}^4\psi_{ijkII}^{uu}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (A + B + C) \quad (2.22)$$

$$|{}^2\psi_{ijjVII}^{uv}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (A - C) \quad (2.23)$$

$$|{}^2\psi_{ijjIX}^{uv}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (A - 2B + C) \quad (2.24)$$

$$|{}^4\psi_{ijjIII}^{uv}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (A + B + C) \quad (2.25)$$

Die Indices der Gl. (2.23) - (2.25) können dabei noch entsprechend Gl. (2.19) umgeschrieben werden (i und j vertauscht). Die Determinanten A, B und C sind wieder in Anhang 2 zu finden.

Die letzte Gruppe von Typen der zweifach angeregten Konfigurationen erhält man durch Ersatz der MO's j und k in Gl. (2.14) durch die VO's u und v. Die erhaltenen Determinanten haben 5 unabhängige Elektronen. Man erhält durch unterschiedliche Spinanordnung $2^5 = 32$ verschiedene Determinanten, davon haben 10 Determinanten den Spineigenwert $M_S = \frac{1}{2}$ (Anhang 2). Nach dem "branching diagram" (Anhang 1) gibt es bei 5 unabhängigen Elektronen 5 spinrichtige Dublett-konfigurationen⁵⁸⁾, 4 Quartett-konfigurationen und 1 Sextett-konfiguration.

Mit Hilfe der Clebsch-Gordan-Koeffizienten (Anhang 1) wurden dafür folgende spinrichtige Konfigurationen erhalten, die Typen X - XIV für die Dubletts, IV - VII für die Quartetts:

$$|{}^2\psi_{ijkX}^{uv}\rangle = \frac{1}{3\sqrt{2}} (3A - B - C - D - E - F - G + H + I + J) \quad (2.26)$$

$$|{}^2\psi_{ijkXI}^{uv}\rangle = \frac{1}{6} (-2B + C - 2D + E + 4F - 2G - H - I + 2J) \quad (2.27)$$

$$|{}^2\psi_{ijkXII}^{uv}\rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}} (-C-E+2G-H-I+2J) \quad (2.28)$$

$$|{}^2\psi_{ijkXIII}^{uv}\rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}} (-2B+C+2D-E+H-I) \quad (2.29)$$

$$|{}^2\psi_{ijkXIV}^{uv}\rangle = \frac{1}{2} (-C+E+H-I) \quad (2.30)$$

$$|{}^4\psi_{ijkIV}^{uv}\rangle = \frac{1}{2\sqrt{15}} (3A+3E-2C+3D-2E+3F-2G-2H-2I-2J) \quad (2.31)$$

$$|{}^4\psi_{ijkV}^{uv}\rangle = \frac{1}{6} (-3A+B-2C+D-2E+F-2G+2H+2I+2J) \quad (2.32)$$

$$|{}^4\psi_{ijkVI}^{uv}\rangle = \frac{1}{3\sqrt{2}} (B+C+D+E-2F-2G-H-I+2J) \quad (2.33)$$

$$|{}^4\psi_{ijkVII}^{uv}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (B+C-D-E+H-I) \quad (2.34)$$

$$|{}^6\psi_{ijk}^{uv}\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}} (A+B+C+D+E+F+G+H+I+J) \quad (2.35)$$

Dabei stehen die großen lateinischen Buchstaben wieder für die Determinanten (Anhang 2).

Mit den Dublett-konfigurationen II-XIV sind alle Konfigurationen aufgezählt, die mit den interessierenden Koopmans-Konfigurationen wechselwirken. Höher angeregte Konfigurationen werden deshalb nicht mehr berücksichtigt. In die Basis dieser Konfigurationen werden nun die Mehrelektronenfunktionen der Ionen entsprechend Gl. (2.2) entwickelt. Dazu brauchen wir die Matrixelemente des Hamiltonoperators in dieser Basis. Die Matrixelemente zwischen spinrichtigen Konfigurationen erhält man als Summe von Matrixelementen über die einfachen Slaterdeterminanten.

Die Matrixelemente zwischen den Dublett- bzw. Quartettkonfigurationen wurden mit Hilfe der allgemeinen Gl. (2.7)-(2.13) berechnet. Dabei werden die Energien aller Konfigurationen (Diagonalelemente der CI-Matrix) auf die Energie der Grundzustandsdeterminante bezogen. Dies soll am Beispiel der Koopmans-Konfiguration Typ I gezeigt werden⁵²⁾. Die Energie der Grundzustandsdeterminante ist:

$${}^1E_0 = \langle {}^1\psi_0 | \underline{H} | {}^1\psi_0 \rangle = 2 \sum_i H_{ii}^C + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.36)$$

Die Energie einer Koopmans-Konfiguration ergibt sich zu:

$${}^2 E_i = \langle {}^2 \psi_i | \underline{H} | {}^2 \psi_i \rangle = 2 \sum_j H_{jj}^C - H_{ii}^C + \sum_j \sum_k (2J_{jk} - K_{jk}) - \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.37)$$

Die Differenzenergie von Gl. (2.36) zu (2.37) ist:

$${}^2 \Delta E_i = {}^2 E_i - {}^1 E_o = -H_{ii}^C - \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.38)$$

Mit der Definition der Orbitalenergie ϵ_i ,

$$\epsilon_i = H_{ii}^C + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.39)$$

folgt aus (2.38):

$${}^2 \Delta E_i = -\epsilon_i. \quad (2.40)$$

Die Indices an den Summenzeichen laufen dabei über alle besetzten MO's. Dieser Formalismus hat den Vorteil, daß man aus der CI-Rechnung direkt die Energiedifferenz zwischen Ionen- und SCF-Grundzustand erhält. Zur Berechnung der Ionisierungsenergie muß danach nur noch die Grundzustandskorrelation addiert werden, da die Korrelation der Ionenzustände schon durch die CI-Rechnung berücksichtigt wird. Gl.(2.40) entspricht Koopmans' Theorem¹⁾, dessen Herleitung auf denselben Näherungen beruht.

Die restlichen Matrixdiagonalelemente sind in Anhang 3 tabelliert. Dort findet man die Energien aller 14 Typen der Dublett Konfigurationen und aller 7 Typen der Quartett Konfigurationen. Die Matrixnichtdiagonalelemente aller dieser Typen findet man in Anhang 3b.

Da in den Rechnungen Determinanten benutzt werden, die aus SCF-MO's aufgebaut sind, vereinfachen sich die Nichtdiagonalelemente (Anhang 3b) um die Glieder F_{ij} , die alle Null werden⁵⁹⁾. Nach Gl. (A3.22) wechselwirken Koopmans-Konfigurationen dann untereinander nicht^{17,60)}. Um also die IP's aus Koopmans' Theorem verbessern zu können, müssen virtuelle MO's in die Rechnung einbezogen werden. Alle anderen 13 Typen der Dublett Konfigurationen wechselwirken mit den Koopmans-Konfigurationen und dürfen nicht vernachlässigt werden.

Da nur symmetriegleiche Konfigurationen wechselwirken, unterteilt sich die CI-Matrix in mehrere Blöcke mit symmetrieadaptierten Konfigurationen. Die Diagonalisierung dieser CI-Blöcke liefert als Eigenwerte direkt die Ionisierungsenergien ohne Berücksichtigung der Grundzustandskorrelation, die noch hinzugefügt werden muß.

Um diesen CI-Formalismus an alle SCF-Verfahren anschließen zu können, braucht man aus diesen nur die Orbitalenergien und Abstossungsintegrale vom Typ $[ij, kl]$, die aus den Ergebnissen der SCF-Rechnungen erhalten werden können. Bei ab initio-Rechnungen ist die Berechnung der Integrale allerdings der zeitaufwendigste Teil. Bei den semiempirischen Verfahren ist dieser Zeitaufwand jedoch beträchtlich geringer⁶¹⁾.

2.3 Das Selektionsverfahren

Trotz Symmetrieblockung und Beschränkung auf eine begrenzte Basis bleibt die erhaltene CI-Matrix für praktische Berechnungen immer noch zu groß. Es müssen deshalb diejenigen spinrichtigen Konfigurationen herausgesucht werden, die zur CI-Wellenfunktion $|\Phi\rangle$ die wichtigsten Beiträge liefern, um eine kleinere CI-Matrix zu erhalten.

Will man z.B. die Wellenfunktion des Molekülgrundzustandes oder eines Ionenzustandes ermitteln, so wird dazu mit ca. 80 bis 90% die Grundzustands- bzw. die entsprechende Koopmans-Konfiguration den stärksten Anteil haben. In seltenen Fällen, wie bei Entartungen eines Zustandes, kann dieser Hauptanteil auch auf 2 oder wenig mehr Konfigurationen verteilt sein. Diese Konfigurationen bezeichnet man als Hauptkonfigurationen $\{|M\rangle\}$ (kurze Schreibweise für $\{|\Psi_{M,i}\rangle\}$) (main configurations). Eine zweite größere Gruppe Konfigurationen $\{|S\rangle\}$ mischt $|\Phi\rangle$ insgesamt noch nennenswert bei, während eine dritte, noch größere Gruppe $\{|R\rangle\}$ auch zusammen sehr wenig beiträgt. Die allergrößte Gruppe $\{|N\rangle\}$, die praktisch überhaupt nichts mehr zu $|\Phi\rangle$ beiträgt, wurde schon von vornherein ausgeschieden. Es handelt sich dabei um die Konfigurationen, welche sich von den Hauptkonfigurationen um mehr als Zweifachanregungen unterscheiden (s. Kap. 2.2). Allerdings ist die Einteilung aller Konfigurationen (Konfigurationsraum) in Teilgruppen, wegen des fließenden Übergangs

zwischen ihnen, nur eine Hilfe für die Rechnung. Zwar gibt es auch unter den Konfigurationen $\{|S\rangle\}$ und $\{|R\rangle\}$ solche, die nicht direkt mit den Hauptkonfigurationen $\{|M\rangle\}$ koppeln, doch können sie durch starke Wechselwirkung mit direkt kopplenden Konfigurationen indirekt zu $|\phi\rangle$ beimischen. Es geht also im folgenden darum, die Konfigurationen $\{|S\rangle\}$ (selected configurations) und $\{|R\rangle\}$ (remaining configuration) zu trennen, um eine CI-Matrix der $\{|S\rangle\}$ zu erhalten, die mit vertretbarem Aufwand diagonalisiert werden kann.

Dazu muß ein Satz von Hauptkonfigurationen spezifiziert werden. Für den Grundzustand wird man die closed-shell-Determinante und eventuell noch zweifach angeregte Konfigurationen auswählen. Für die Ionenzustände nimmt man die entsprechenden Koopmans-Konfigurationen und in seltenen Fällen noch stark beimischende "shake up" Konfigurationen.

Bei mehr als einer Hauptkonfiguration wird zunächst die CI-Matrix H_M mit den Hauptkonfigurationen diagonalisiert. Man erhält so einen neuen Satz von Hauptkonfigurationen $\{|M_d\rangle\}$:

$$|M_d\rangle = \sum_m c_{mM_d} |M\rangle \quad (2.41)$$

Eine Konfiguration $|K\rangle$ soll dann zur Gruppe der $\{|S\rangle\}$ selektiert werden, wenn sie nach der Rayleigh-Schrödinger Störungsrechnung 2.Ordnung³⁹⁾ einen Beitrag zur Energieerniedrigung der Hauptkonfiguration $|M_d\rangle$ liefert, der betragsmäßig größer ist als der Selektionsparameter⁴⁸⁾ T :

$$|\Delta E_{M_d}| = |\langle M_d | H | K \rangle|^2 / |E_{M_d} - E_K| > T \quad (2.42)$$

und außerdem, wenn die Konfiguration $|K\rangle$ energetisch tiefer liegt als ein Vektor $|M_d\rangle$ und die Energiedifferenz kleiner als ein zweiter Parameter G ist:

$$0 < (E_{M_d} - E_K) < G \quad (2.43)$$

Entartete $\{|K\rangle\}$ werden dann selektiert, wenn eine von ihnen den obigen Bedingungen genügt. Dabei werden durch die erste Bedingung (Gl. (2.42)) diejenigen Beiträge aufgefunden, die zur Wellenfunktion die wichtigsten Anteile liefern. Durch die zweite

Bedingung (Gl. 2.43)) sollen diejenigen Konfigurationen ermittelt werden, von denen erwartet wird, daß ihre Energienenner in der folgenden Brillouin-Wigner (BW)-Störungsrechnung (Kap. 2.4) absolut zu klein werden können. Dies können nur solche Konfigurationen sein, deren Energieniveaus unter denjenigen der Vektoren $|M_d\rangle$ liegen, da durch CI- und Störungsrechnung nur diese Energienenner kleiner werden, während diejenigen darüber liegender Konfigurationen größer werden.

Legt man mehrere Hauptkonfigurationen zugrunde, genügt es oft, nicht auf alle, sondern nur auf wenige Vektoren $|M_d\rangle$ zu selektieren. Dies führt zu einem kleineren Raum $\{|S\rangle\}$ verglichen mit der ganzen Selektion, doch tragen die dabei vernachlässigten Konfigurationen, die ja nun dem Unterraum $\{|R\rangle\}$ angehören, über die anschließende Störungsrechnung wieder zur Energie bei. Der Unterschied zwischen beiden Vorgehensweisen ist gering. Selektionsverfahren, bei denen für eine Hauptkonfiguration das Kriterium Gl. (2.42) angewandt wird, gibt es schon seit längerem^{47,62)}. Auch der Übergang zur Basis $\{|M_d\rangle\}$ (Gl. 2.41) ist schon vorgeschlagen worden⁶³⁾, da hierdurch Effekte höherer Ordnung bei der Selektion berücksichtigt werden. Andere, kompliziertere Verfahren, zum Teil iterativer Art, sind ebenfalls bekannt⁶³⁻⁶⁵⁾. Bei Verwendung nur einer Hauptkonfiguration sind alle Prozeduren äquivalent⁴⁸⁾.

In dieser Arbeit wird deshalb nur das beschriebene Verfahren angewandt. Denn auch bei mehreren Hauptkonfigurationen ist der Unterschied zu einer iterativen Prozedur nicht groß, wenn die Zahl der selektierten Konfigurationen genügend groß gewählt wird.

2.4. Das Störungsverfahren

Nach der Selektion ist der gesamte benutzte Konfigurationsraum aufgeteilt in die Unterräume der $\{|M\rangle\}$ (Hauptkonfiguration), der $\{|S\rangle\}$ (selektierte Konfigurationen), der $\{|R\rangle\}$ (Restkonfigurationen) und der $\{|N\rangle\}$ (nicht berücksichtigte Konfigurationen). Soll eine Abschätzung gemacht werden, welche die gesamten Konfigurationen berücksichtigt, so müssen die noch nicht selektierten Konfigurationen zumindest störungstheoretisch behandelt und zuaddiert werden. Zu diesem Zweck betrachten wir die Eigen-

vektoren und Eigenwerte der aus den Hauptkonfigurationen $\{|M\rangle\}$ und selektierten Konfigurationen $\{|S\rangle\}$ bestehenden diagonalisierten CI-Matrix H_S als Approximation nullter Ordnung für die Gesamtwellenfunktion $|\phi\rangle$ mit der Energie E_ϕ . Der Unterschied zwischen den $\{|M\rangle\}$ und $\{|S\rangle\}$ wird damit für die weitere Rechnung belanglos, und wir betrachten ab hier die $\{|M\rangle\}$ den $\{|S\rangle\}$ zugehörig.

Der Hamiltonoperator $\underline{H}$ muß für die weitere Rechnung im Rahmen der Störungstheorie mit Hilfe von Projektionsoperatoren umformuliert werden. Es gilt für eine vollständige orthonormierte Basis von Konfigurationen $\{|K\rangle\}$:

$$\underline{H} = \sum_K \sum_{K'} |K\rangle \langle K| \underline{H} |K'\rangle \langle K'| \quad (2.44)$$

$$\underline{H} = \sum_K \sum_{K'} \underline{O}_{K \leftarrow K'} \underline{H} \underline{O}_{K' \leftarrow K} \quad (2.45)$$

wobei die $\underline{O}_K = |K\rangle \langle K|$ Projektionsoperatoren sind³⁹⁾. Durch den Übergang zu einer endlichen Basis $\{|\tilde{K}\rangle\}$ mit dem zugehörigen approximierten Operator $\underline{\tilde{H}}$, bei dem wir die bisher ohnehin vernachlässigten Konfigurationen $\{|N\rangle\}$ ebenfalls nicht mehr mitformulieren, kann man den in der CI-Rechnung mit der endlichen Basis $\{|S\rangle\}$ benutzten Operator $\underline{H}_O$ sofort hinschreiben:

$$\underline{H}_O = \sum_S \sum_{S'} \underline{O}_S \underline{H} \underline{O}_{S'} + \sum_R \sum_{R'} \underline{O}_R \underline{H} \underline{O}_{R'} \delta_{E_R E_{R'}} \quad (2.46)$$

Hierbei laufen die Summationsindizes über die Konfigurationen der entsprechenden Unterräume. Die zu $\underline{H}_O$ gehörenden Eigenfunktionen und Eigenwerte sind für den einen Unterraum die $\{|\phi^{(o)}\rangle\}$ und $E_\phi^{(o)}$ (erste Summe) und für den anderen die $\{|R^{(o)}\rangle\}$ und $E_R^{(o)}$ (zweite Summe). Im Falle nicht entarteter Konfigurationen werden die $|R^{(o)}\rangle$ mit den $|R\rangle$ identisch. Liegen Entartungen vor, so wird in diesen Fällen das Kronecker-Symbol in Gl. (2.46) $\delta_{E_R E_{R'}} = 1$, und es tauchen Nichtdiagonalelemente auf, während sonst nur Diagonalelemente $\neq 0$ sind. Um zu verhindern, daß in der Störungsrechnung Divergenzen durch verschwindende Energiedifferenzen im Nenner auftauchen, müssen alle Entartungen durch Diagonalisierung der Teilmatrizen vorher beseitigt werden. Die Lösungen nullter Ordnung $|R^{(o)}\rangle$ im Falle entarteter Konfigurationen sind also die Vektoren $|R_v\rangle$ mit den Eigenwerten E_{Rv} aus den Diagonalisierungen dieser Teilmatrizen.

Unter diesen Voraussetzungen muß der Störoperator $\underline{H}'$ die Wechselwirkungen der Konfigurationen $\{|R\rangle\}$ untereinander und zwischen $\{|R\rangle\}$ und $\{|S\rangle\}$ berücksichtigen:

$$\underline{H}' = \sum_R \sum_{R'} \underline{O}_{R'} \underline{H} \underline{O}_R (1 - \delta_{R'R}) + \sum_R \sum_S \{ \underline{O}_R \underline{H} \underline{O}_S + \underline{O}_S \underline{H} \underline{O}_R \} \quad (2.47)$$

Der Zusatzterm der ersten Summe berücksichtigt, daß schon in $\underline{H}_0$ (Gl. 2.46) die Entartungsfälle mitberechnet wurden. Diese Aufteilung des Hamiltonoperators $\underline{H}$ aus Gl. (2.45) ist rein formal, kann aber physikalisch interpretiert werden^{48,66-74}. Der Operator $\underline{H}_0$ enthält die Orbitalenergien ϵ_j und die Korrekturen zu den CI-Diagonalelementen. Die Nichtdiagonalelemente von $\underline{H}_0$ sind reine Korrelationsbeiträge.

Außerhalb des Raumes der $\{|S\rangle\}$ umfaßt $\underline{H}_0$ nur Diagonalelemente. $\underline{H}'$ hat nur dort Matrixelemente ungleich null, während die Diagonalelemente verschwinden. Die formale Aufteilung von $\underline{H}$ der Gl. (2.46), (2.47) kann immer dann in einer Störungsrechnung angewendet werden, wenn $\underline{H}'$ klein gegen $\underline{H}_0$ ist.

In der endlichen Basis der $\{|S\rangle\}$ bzw. $\{|\phi^0\rangle\}$ und $\{|R\rangle\}$ ergibt die Diagonalisierung der CI-Matrix des Operators $\underline{H} = \underline{H}_0 + \underline{H}'$ die Eigenfunktion $|\chi\rangle$ mit dem Eigenwert E_χ :

$$|\chi\rangle = \sum_S c_{S\chi} |S\rangle + \sum_R c_{R\chi} |R\rangle \quad (2.48a)$$

$$= \sum_{\phi^{(0)}} c_{\phi^{(0)}} c_{\phi^{(0)}\chi} |\phi^{(0)}\rangle + \sum_R c_{R\chi} |R\rangle \quad (2.48b)$$

Durch die Größe der Basis $\{|R\rangle\}$ kann aber die CI-Matrix von $\underline{H}$ nicht mit den zur Verfügung stehenden Mitteln diagonalisiert werden. An Stelle von Matrix $\underline{H}$ wird deshalb die Matrix $\underline{H}^{(2)}$ gesetzt. Sie enthält alle Matrixelemente zu $\underline{H}_0$, von $\underline{H}'$ aber nur die Matrixelemente

$$\langle \phi^{(0)} | \underline{H}' | R \rangle = \sum_S c_{S\phi^{(0)}} \langle S | \underline{H}' | R \rangle. \quad (2.49)$$

Bei entarteten Restkonfigurationen werden die entsprechenden Linearkombinationen eingesetzt, die aus der Teildiagonalisierung hervorgehen. Die Matrixelemente in Gl. (2.49) entsprechen genau denen, die in der Störungstheorie 2. Ordnung auftreten³⁹. Bei

dem hier beschriebenen Verfahren⁴⁸⁾ soll die Brillouin-Wigner'sche (BW) Störungstheorie verwendet werden³⁹⁾. Dabei werden die $|\Phi\rangle$ nach den $\{|\phi\rangle\}$ und nach den $\{|R\rangle\}$ entwickelt. Bei der Diagonalisierung der Matrix $\underline{H}^{(2)}$ mit der BW-Störungstheorie 2. Ordnung erhält man für die Energie $E_\phi^{(2)}$ die Gleichung:

$$E_\phi^{(2)} = E_\phi^{(0)} + \sum_R \frac{|\langle\phi^{(0)}|\underline{H}'|R\rangle|^2}{E_\phi^{(2)} - E_R} \quad (2.50)$$

Diese Gleichung kann allerdings nur iterativ gelöst werden. Für $E_\phi^{(2)}$ muß als Startnäherung die Lösung $E_\phi^{(0)}$ aus der Diagonalisierung der Matrix $\underline{H}_S$ eingesetzt werden. Die Energie liegt zunächst zu tief, aber die nächsten Iterationen schachteln dann $E_\phi^{(2)}$ ein. Die Rechnung kann beliebig genau erfolgen, da die Entwicklung schnell konvergiert.

Als Ergebnis erhält man für die renormierten Funktionen:

$$|\phi^{(1)}\rangle = N \left(\sum_S c_{S\phi}(0) |S\rangle + \sum_{R(0)} c_{R(0)\phi}(1) |R^{(0)}\rangle \right) \quad (2.51a)$$

$$= N \left(|\phi^{(0)}\rangle + \sum_{R(0)} c_{R(0)\phi}(1) |R^{(0)}\rangle \right) \quad (2.51b)$$

$$\text{mit } c_{R(0)\phi}(1) = \frac{\langle\phi^{(0)}|\underline{H}'|R^{(0)}\rangle}{E_\phi^{(2)} - E_R^{(0)}} \quad (2.51c)$$

$$\text{und } N = \left(1 + \sum_{R(0)} |c_{R(0)\phi}(1)|^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.51d)$$

Neben dem hier benutzten Verfahren existieren noch andere Anwendungen der Störungstheorie auf CI-Wellenfunktionen^{73,75,76)}. Daneben gibt es noch weitere Möglichkeiten zur Behandlung großer CI-Probleme⁷⁷⁻⁸⁰⁾. In diesem Zusammenhang soll auf eine vergleichende Besprechung hingewiesen werden⁴⁸⁾.

2.5. Elektronendichten aus CI-Eigenvektoren

Zur Aufklärung der Änderung der Elektronenstruktur bei der Ionisierung ist es wünschenswert, außer der Ionisierungsenergie auch die Elektronendichten von Molekül und Kation zu kennen. Denn die Differenz dieser beiden Dichten ergibt ein Bild für die Dichteänderung im Molekül bei der Ionisierung. Ein direkter Vergleich dieser Dichteänderung mit der Dichte des ionisierten MO's (Differenzbildung) veranschaulicht unmittelbar Reorganisations-

und Korrelationseffekte.

Der Dichteoperator erster Ordnung, den wir dafür benötigen, ist ein Einelektronenoperator³⁹⁾. Wie man den Erwartungswert eines Einelektronenoperators für eine allgemeine CI-Wellenfunktion erhält, soll im folgenden kurz gezeigt werden. Eine CI-Wellenfunktion $|\phi_M\rangle$ schreibt man als Entwicklung in die Basis aller spinrichtigen Konfigurationen (Gl.(2.2)). Dieser Konfigurationenraum kann in die Grundzustandskonfiguration und die einfach, zweifach, dreifach, ... angeregten Konfigurationen aufgeteilt werden. Die Gleichung für $|\phi_M\rangle$ lautet dann:

$$|\phi_M\rangle = c_{OM} |\psi_O\rangle + \sum_K^{(1)} c_{KM} |\psi_K^{(1)}\rangle + \sum_L^{(2)} c_{LM} |\psi_L^{(2)}\rangle \dots \quad (2.52)$$

Ein aus Einelektronenoperatoren $\underline{A}_K$ aufgebauter Operator $\underline{A}$ ist wie folgt definiert:

$$\underline{A} = \sum_K \underline{A}_K \quad (2.53)$$

Der Erwartungswert A_M für diesen Operator $\underline{A}$ bezüglich der Wellenfunktion $|\phi_M\rangle$ läßt sich folgendermaßen formulieren:

$$\begin{aligned} A_M = \langle \phi_M | \underline{A} | \phi_M \rangle &= c_{OM}^2 \langle \psi_O | \underline{A} | \psi_O \rangle + 2c_{OM} \sum_K^{(1)} c_{KM} \langle \psi_O | \underline{A} | \psi_K^{(1)} \rangle + \\ &+ \sum_K^{(1)} c_{KM}^2 \langle \psi_K^{(1)} | \underline{A} | \psi_K^{(1)} \rangle + 2 \sum_{K < K'}^{(1)} \sum_{K'}^{(1)} c_{KM} c_{K'M} \langle \psi_K^{(1)} | \underline{A} | \psi_{K'}^{(1)} \rangle + \\ &+ 2 \sum_{K < L}^{(1)} \sum_L^{(2)} c_{KM} c_{LM} \langle \psi_K^{(1)} | \underline{A} | \psi_L^{(2)} \rangle + \sum_L^{(2)} c_{LM}^2 \langle \psi_L^{(2)} | \underline{A} | \psi_L^{(2)} \rangle + \\ &+ 2 \sum_{L < L'}^{(2)} \sum_{L'}^{(2)} c_{LM} c_{L'M} \langle \psi_L^{(2)} | \underline{A} | \psi_{L'}^{(2)} \rangle \dots \end{aligned} \quad (2.54)$$

Dabei wurde schon berücksichtigt, daß nur diejenigen Matrixelemente $\langle \psi | \underline{A} | \psi \rangle \neq 0$ sein können, deren Konfigurationen sich um nicht mehr als 1 Spin-MO unterscheiden. Wird für $\underline{A}$ der Dichteoperator $\underline{\xi}$ eingesetzt⁸¹⁾,

$$\underline{A} \equiv \underline{\xi} = \sum_K \delta_K \quad (2.55)$$

wobei δ die Dirac-Delta-Funktion ist, so werden die Matrixelemente A_{iu} zu:

$$A_{iu} = \langle \psi_i | \underline{A} | \psi_u \rangle = \langle \psi_i | \underline{\delta} | \psi_u \rangle = \psi_i \psi_u \equiv \zeta_{iu} \quad (2.56)$$

Setzt man diese Beziehung in (2.54) ein, erhält man die Gesamtdichte ζ_M der CI-Wellenfunktion $|\Phi_M\rangle$. Wird ζ_M statt in der Basis der Konfigurationen in der Basis der MO's geschrieben, bekommt man folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \zeta_M &= \langle \Phi_M | \underline{\zeta} | \Phi_M \rangle = \sum_m P_{mm}^M \psi_m^2 + 2 \sum_{m < n} P_{mn}^M \psi_m \psi_n \\ &= \sum_m P_{mm}^M \zeta_{mm} + 2 \sum_{m < n} P_{mn}^M \zeta_{mn} \end{aligned} \quad (2.57)$$

Die Indices m und n laufen dabei über alle MO's. Die Koeffizienten P_{mn}^M sind wie folgt definiert:

$$P_{mm}^M = \sum_K c_{KM}^2 f_{mm} \quad (2.58)$$

$$P_{mn}^M = \sum_{K \neq L} c_{KM} c_{LM} f_{mn} \quad (2.59)$$

K und L laufen über alle Konfigurationen, f_{mm} ist die Besetzungszahl von MO m in der K-ten Konfiguration, f_{mn} der Vorfaktor des Matricelements ζ_{KL} und nur von Null verschieden, wenn seine MO-Indices m und n sind. P^M ist die Dichtematrix der M-ten CI-Wellenfunktion. Zur Lösung des Problems braucht man die Faktoren f_{mm} und f_{mn} in Gl.(2.58), (2.59). Man erhält sie aus den Eielektronenanteilen der allgemeinen CI-Matricelemente in Anhang 3 bzw. für die Singulett- und Triplettzustände aus den Matricelementen in⁴⁸⁾. Dies ist möglich, da der Fockoperator ebenfalls ein Eielektronenoperator ist. Für die praktische Durchführung wird die Grundzustandsdichte ζ_0 aus der Gesamtdichte ζ_M herausgezogen⁸²⁾:

$$\zeta_M = \zeta_0 + \sum_m \sum_n P_{mn}^M \psi_m \psi_n \quad (2.59)$$

mit

$$\zeta_0 = \sum_m \sum_n P_{mn}^0 \psi_m \psi_n \quad (2.60)$$

P^0 ist die Dichtematrix der SCF-Grundzustandsdeterminante. In der MO-Basis ist sie eine Diagonalmatrix, bei der auf der Diagonale nur m (Zahl der besetzten MO's) Glieder mit 2 Elektronen besetzt sind. Zu P^0 muß noch, um P^M zu erhalten, die Dif-

ferenzdichtematrix P'^M addiert werden:

$$P^M = P^O + P'^M \quad (2.61)$$

P'^M wird dadurch erhalten, daß der Diagonalterm des Grundzustands $\zeta_{c_0} = \zeta_0$ in Gl. (2.54) weggelassen wird. Während $P'^M_{mn} = P^M_{mn}$ (2.59) wird, ergibt sich P'^M_{mm} zu:

$$P'^M_{mm} = \sum_K c_{KM}^2 (f_{mm} - f_{mm}^O) \quad (2.62)$$

f^O_{mm} ist die Besetzungszahl des m-ten MO's im Grundzustand. Die gewonnene Dichtematrix liegt nun in der Basis der MO's vor. Zur graphischen Darstellung muß sie in die AO-Basis transformiert werden, was mit Hilfe der Eigenvektormatrix C geschieht:

$$\begin{aligned} P^M_{AO} &= C P^M_{MO} C^{-1} \\ P^M_{AO} &= C P^M_{MO} C^T \end{aligned} \quad (2.63)$$

Aus den erhaltenen CI-Elektronendichten können nun die am Anfang des Abschnitts erwähnten Differenzelektronendichten gebildet werden. Bei der Verwendung semiempirischer Verfahren werden die erhaltenen Dichtematrizen nach Löwdin transformiert⁸⁴⁾:

$$P^M_L = S^{-\frac{1}{2}} P^M_{AO} S^{-\frac{1}{2}} \quad (2.64)$$

S ist die Überlappungsmatrix der AO's. Die Transformation wird durchgeführt, um eine bessere Übereinstimmung mit ab initio Elektronendichten zu erreichen⁸³⁾.

2.6 Praktische Durchführung

Für die numerischen Berechnungen wurde ein neues CI-Programm geschrieben (Programmiersprache FORTRAN IV). Der SCF-Teil des Programms basiert auf den Programmen QCPE-141-CNDO/INDO und QCPE-174-CNDO/S (QCPE: Quantum Chemical Program Exchange, Bloomington, Indiana, USA). Zusätzlich wurde das SCF-Programm so verändert, daß damit auch INDO- (3. Periode), LNDO- und MNDO-Rechnungen durchgeführt werden können. Das Programm existiert

in zwei computerbedingten Versionen. Mit der ersten Version (TR440) können Moleküle mit maximal 65 Atomen, 75 Basisorbitalen und 300 Konfigurationen in der CI-Matrix gerechnet werden (1 CI-Eigenvektor). Die Zahlen der zweiten Version (IBM 370/168) sind 65 Atome, 150 Basisorbitale und 300 Konfigurationen (1 CI-Eigenvektor). Für die durchgeführten Rechnungen wurden meist, je nach Selektionsschranke, zwischen 80 und 150 Konfigurationen ausgewählt. Die Zahl der bei der Störungsrechnung berücksichtigten Konfigurationen schwankt je nach Molekülgröße und Symmetriegrad. Sie kann bis zu 10 oder gar 20 Tausend Konfigurationen steigen. Der Selektionsparameter T ist frei wählbar. Die Größe der CI-Matrix lag in den meisten Fällen zwischen 80 und 150 Konfigurationen. Der Parameter G (2.43) wurde fest einprogrammiert (0.5 a.u.).

Bei den ab initio-Rechnungen wurde zur Verknüpfung zwischen den MO-Integralteil (POLYATOM)²⁷⁾ und das CI-Programm ein Programm zur Übertragung aller Werte geschoben⁸⁷⁾, so daß das CI-Programm unverändert übernommen werden konnte.

Die Rechenzeit einer CI-Rechnung übersteigt in der Regel die der SCF-Rechnung. Der zeitaufwendigste Teil ist dabei die Berechnung der MO-Integrale. Hierbei ist es vorteilhaft, daß die MO-Integrale für die Ionenzustände und den Grundzustand dieselben sind und nur einmal berechnet werden müssen, während es sonst bei separaten Grundzustands- und Kationen-SCF-Rechnungen notwendig ist, die MO-Integrale zweimal zu berechnen.

Die Erprobung des Programms und die Berechnung der Moleküle wurden auf den Computern TR440 des Rechenzentrums der Universität Marburg und IBM 370/168 des Rechenzentrums der TH Darmstadt durchgeführt.

3. Anwendung

3.1 Konvergenz bei großen Konfigurationenräumen

Die Wahl des Selektionsparameters T (2.42) des in den vorigen Abschnitten beschriebenen Verfahrens ist willkürlich. Da T aus Speicherbedarfs- und Rechenzeitgründen bei großen Molekülen nicht beliebig klein gewählt werden kann, muß T immer so eingestellt werden, daß die Größe der CI-Matrix mit der maximalen Dimension von 300 Konfigurationen ausreicht. Dieses Vorgehen kann damit begründet werden, daß der damit gemachte Fehler durch die anschließende BW-Störungsrechnung wieder ausgeglichen wird. Bei der Berechnung von VIP's kommt hinzu, daß das Ergebnis durch Differenzbildung zwischen Kationenrechnung und Grundzustandsrechnung erhalten wird. Da bei allen Rechnungen an einem Molekül immer derselbe Wert für T benutzt wird, sollten sich die eventuellen Fehler gegenseitig auslöschen.

Zur Überprüfung dieser Annahmen wurden einige VIP'S in Abhängigkeit von T berechnet. Wenn die zusätzliche BW-Störungsrechnung tatsächlich eine gute Näherung für die wahre CI-Energie im Konfigurationsraum der $\{|S\rangle\}$ und $\{|R\rangle\}$ liefert, muß zunächst ein Beispiel gewählt werden, bei dem der Konfigurationsraum so klein ist, daß alle Konfigurationen in der CI-Matrix berücksich-

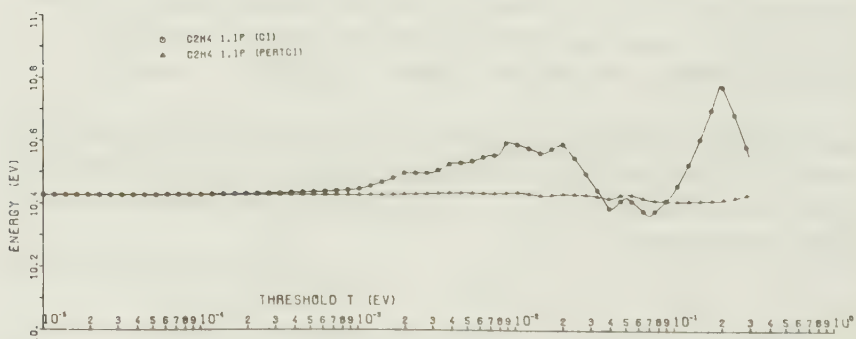


Abb. 3.1 CI-Ergebnis und PERTCI-Ergebnis (CI mit Störung) in Abhängigkeit von T beim 1. VIP von Ethylen mit LINDO/S.

sichtigt werden können. Dies ist möglich bei der Berechnung der VIP's von Ethylen mit semiempirischen Verfahren (hier LND0/S). Abb. 3.1 zeigt die Abhängigkeit des berechneten 1. VIP's in Ethylen von T. Man sieht die Konstanz des Störungs-ergebnisses (PERTCI) über den gesamten relevanten Bereich von T. Nur bei sehr großen T wird das Ergebnis unsicher. Außerdem konvergiert die Störungsrechnung sehr schnell, schon für große T, an das wahre CI-Ergebnis, mit einer Genauigkeit, die besser als 0.01 eV ist. Da bei semiempirischen Rechnungen immer $0.002 \text{ eV} \leq T \leq 0.01 \text{ eV}$ gesetzt wurde, ist die Wahl von T un-kritisch. Dies gilt auch für große Konfigurationenräume, wie z.B. die CI-Rechnung am 1. VIP von Butadien beweist. Abb. 3.2 zeigt, daß das Ergebnis der PERTCI-Rechnung weitgehend von T

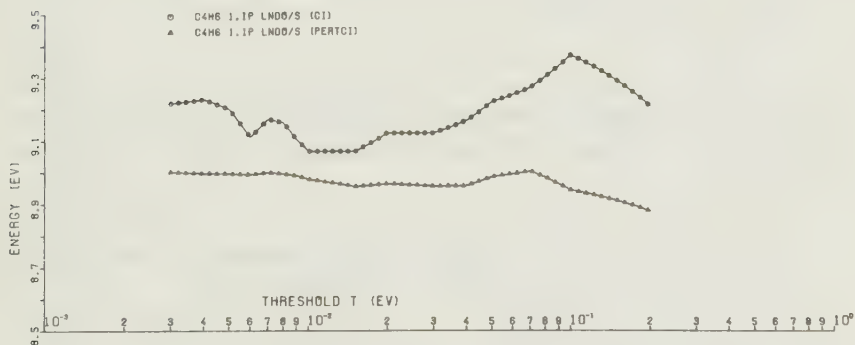


Abb. 3.2 CI-Ergebnis und PERTCI-Ergebnis (CI mit Störung) in Abhängigkeit von T beim 1. VIP von t-Butadien mit LND0/S.

unabhängig ist. Nur bei großen T wird das Ergebnis unsicher.

Auch bei CI-Rechnungen, denen eine ab initio SCF-Rechnung zugrunde liegt, ergibt sich derselbe Sachverhalt. Auch hier bleibt das Ergebnis der PERTCI-Rechnung bis zu großen Werten von T unverändert. In Abb. 3.3 ist dies am Beispiel des 1. VIP von Stickstoff gezeigt. Dies ist nicht von vornherein zu erwarten, da die Wechselwirkungen in ab initio-Verfahren größer sind als in semiempirischen Verfahren. Dies geht auch daraus hervor, daß

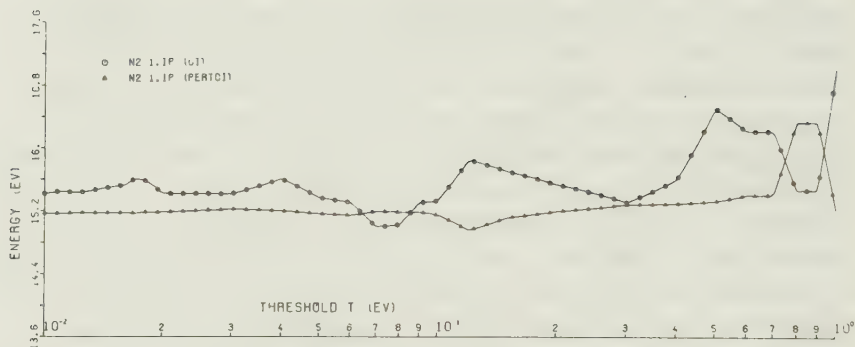


Abb. 3.3 CI-Ergebnis und PERTCI-Ergebnis (CI-Störung) in Abhängigkeit von T beim 1. VIP von Stickstoff mit ab initio 4-31G.

in ab initio CI-Rechnungen immer galt $0.01 \text{ eV} \leq T \leq 0.02 \text{ eV}$. Auch in diesem Bereich ist das Ergebnis nicht von der Wahl von T abhängig.

3.2 Vergleich der Ergebnisse von CI-Rechnungen in ab initio Verfahren mit denen in semiempirischen Verfahren

Für 5 kleine Moleküle wurden die VIP's mit Hilfe von ab initio-Rechnungen ermittelt. Dies sollte ein guter Test für die Qualität des CI-Verfahrens sein, da man hier von einem nichtempirischen Verfahren ausgeht. Außerdem können sämtliche VIP's eines Moleküls berechnet werden.

Allen ab initio-Berechnungen liegt ein 4-31G⁸⁸⁾-Basissatz zugrunde. Bei Stickstoff und Acetylen wurden eine s und zwei p_{π} Bindungspolarisationsfunktionen (BPF) hinzugefügt, die in die Mitte zwischen die beiden schweren Atome gelegt wurden. Die Exponenten der NN-BPF wurden optimiert ($\alpha_s = 1.7$; $\alpha_p = 0.8$)⁸⁷⁾. Die entsprechenden CC Exponenten wurden der Literatur entnommen⁸⁹⁾, ebenso wie die experimentellen Geometrien⁹⁶⁻⁹⁸⁾. Alle MO's und VO's wurden in die CI-Rechnung einbezogen.

Die berechneten VIP's von Wasser, Stickstoff, Acetylen, Formal-

dehyd und Kohlenmonoxid sind den Tabellen 3.1 bis 3.5 zu entnehmen. Außerdem sind dort die experimentellen Werte angegeben. Neben den ab initio-Ergebnissen, von denen auch das CI-Ergebnis mit den selektierten Konfigurationen aufgenommen wurde, stehen dort auch die Ergebnisse für die ersten VIP's mit verschiedenen semiempirischen Verfahren, sowie zum Vergleich die Ergebnisse mit anderen theoretischen Ansätzen. Die Erklärungen für die in den Tabellen benutzten Abkürzungen findet man nach Tabelle 3.5. Die Gesamtenergien der Moleküle aus den 4-31G-Rechnungen sind mit und ohne CI in Tabelle 3.6 zu finden. Dort stehen auch die in den 4-31G-Rechnungen benutzten Selektionsparameter T.

Wird die beschränkte 4-31G-Basis berücksichtigt, sind die erhaltenen Ergebnisse gut. Die PERTCI-Ergebnisse sind dabei in den meisten Fällen nur wenig besser als die CI-Werte. Dies deutet darauf hin, daß die Koopmans' Defekte hauptsächlich durch die selektierten Konfigurationen bestimmt werden und der Einfluß der Restkonfigurationen, wenn er nicht klein ist, sich in den meisten Fällen durch die Differenzbildung von Grundzustand und Kation kompensiert. Es gibt aber Beispiele, wo die Störungsrechnung unbedingt zusätzlich ausgeführt werden muß (z.B. die $1b_1$ Ionisierung von CH_2O).

Generell werden die VIP's mit 4-31G-Rechnungen zu klein für die ersten Valenzschalenionisierungen und zu groß für die tieferen Ionisierungen. Der Grund dafür ist in der beschränkten Basis zu suchen, denn es ist aus der Literatur^{90,91)} wohlbekannt, daß CI und Störungsergebnisse stark basisabhängig sind. Ein gutes Beispiel liefern dafür die verschiedenen Ergebnisse für N_2 und CH_2O ⁹²⁻⁹⁴⁾ (siehe die $\text{IP}_{\text{MB-GF}}$'s der Tab. 3.2 und 3.4).

In einigen wenigen Fällen können in ab initio-Rechnungen Schwierigkeiten bei der Zuordnung von VIP's zu MO's auftreten. In den meisten Fällen haben die Koopmans-Konfigurationen einen Anteil von 80% oder mehr an der berechneten CI-Wellenfunktion, so daß die Zuordnung eindeutig ist. In manchen Fällen allerdings wechselwirken die Koopmans-Konfigurationen mit anderen Konfigurationen stark (meist angeregte 'shake up' Konfigurationen und manchmal auch indirekt beimischende weitere Koopmans-Konfigurationen), und der Anteil der Koopmans-Konfiguration sinkt unter 50%. In

Tabelle 3.1 Vertikale IP's von H₂O (Punktgruppe C_{2v} ; in eV)

MO	1 _{a1}	2 _{a1}	1 _{b1}	3 _{a1}	1 _{b1}
EXP ^{a,b}	539.7	32.2	18.55(18.72)	14.73(14.83)	12.61(12.78)
KT (4-31G) ^c	558.33	36.80	19.25	15.19	13.59
CI (4-31G) ^d	542.08	33.72	19.02	14.20	12.18
PERTCI (4-31G) ^e	541.94	32.74	18.86	14.04	12.03
KT (MNDO) ^e	-	-	18.82	14.58	12.19
PERTCI (MNDO) ^e	-	-	18.60	14.23	11.78
KT (CNDO/S) ^c	-	-	21.82	16.74	14.23
PERTCI (CNDO/S) ^e	-	-	21.76	15.97	13.20
KT (CNDO/2) ^c	-	-	21.42	19.40	17.83
PERTCI (CNDO/2) ^e	-	-	21.11	18.16	15.76
KT (INDO/2) ^c	-	-	21.28	17.56	16.31
PERTCI (INDO/2) ^e	-	-	21.09	16.73	14.72
Δ CEPA ^f	539.60	32.34	18.85	14.68	12.48
MB-GF ^{g,h}	-	34.82	18.96	14.91	12.69
RSPT ^{i,j}	538.44	32.02	18.72	13.93	12.06
QD-MBPT ^k	-	35.19	19.24	14.73	12.73

Tabelle 3.2 Vertikale IP's von N₂ (Punktgruppe D_{∞h}; in eV)

MO	1σ _g	1σ _u	2σ _g	2σ _u	1π _u	3σ _g
EXP ^{a,l}	409.9	409.9	37.3	18.78	16.98	15.60
KT (4-31G) ^c	426.19	426.29	40.57	20.68	16.82	16.96
CI (4-31G) ^d	414.85	414.91	40.17	18.81	17.03	15.51
PERTCI (4-31G) ^e	414.83	414.93	40.17	18.49	16.73	15.18
KT (MNDO) ^c	-	-	-	21.03	16.33	14.88
PERTCI (MNDO) ^c	-	-	-	19.41	16.39	14.35
KT (CNDO/S) ^c	-	-	-	21.79	14.74	15.10
PERTCI (CNDO/S) ^e	-	-	-	20.66	15.44	14.64
KT (CNDO/S) ^c	-	-	-	25.16	20.38	18.30
PERTCI (CNDO/2) ^e	-	-	-	23.98	21.11	17.79
KT (INDO/2) ^c	-	-	-	22.65	20.18	16.18
PERTCI (INDO/2) ^e	-	-	-	21.44	20.73	15.82
MB-GF ^{g,m}	-	-	-	19.01;18.43	16.80;16.43	15.31;14.95
RSPT ^{i,n}	-	-	-	18.39	16.67	14.90
SDSBC ^o	410.72	410.80	37.92	17.55	17.23	14.91
EOM ^p	-	-	-	18.63	17.03	15.69

Tabelle 3.3 Vertikale IP's von Acetylen (Punktgruppe $D_{\infty h}$; in eV)

MO	$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_u$
EXP ^{a,q}	291.14	291.14	23.33	18.75	16.72	11.40
KT (4-31G) ^e	305.21	305.11	27.60	20.55	18.17	10.75
CI (4-31G) ^d	295.29	295.26	25.04	19.57	17.45	11.32
PERTCI (4-31G) ^e	295.89	295.62	25.02	19.26	17.11	10.90
KT(LNDO/S) ^c	-	-	-	21.23	16.78	11.39
PERTCI(LNDO/S) ^e	-	-	-	20.34	16.80	11.40
KT(MNDO) ^c	-	-	-	20.94	15.82	10.93
PERTCI(MNDO) ^e	-	-	-	19.31	15.49	11.13
KT(CNDO/S) ^c	-	-	-	23.37	17.47	11.40
PERTCI(CNDO/S) ^e	-	-	-	22.91	17.39	11.71
KT(CNDO/2) ^c	-	-	-	26.53	20.61	17.46
PERTCI(CNDO/2) ^e	-	-	-	25.57	20.16	17.44
KT(INDO/2) ^c	-	-	-	26.28	20.23	16.81
PERTCI(INDO/2) ^e	-	-	-	25.56	20.10	16.92
MB-GF ^{g,r}	-	-	26.05	18.89	16.98	11.06

Tabelle 3.4 Vertikale IP's von CH_2O (Punktgruppe C_{2v} ; in eV)

MO	1_{a1}	2_{a1}	3_{a1}	4_{a1}	1_{b2}	5_{a1}	1_{b1}	2_{b2}
EXP ^{a,s}	539.4	294.5	-	21.8	16.78	16.00	14.38	10.88
KT (4-31G) ^c	559.15	307.69	38.64	24.80	19.63	17.57	14.36	12.16
CI (4-31G) ^d	542.44	297.30	37.37 ⁺	23.36	18.42 ⁺	16.06	14.72	10.99
PERTCI (4-31G) ^e	542.74	297.21	36.81 ⁺	22.50	17.86 ⁺	16.02	14.37	10.62
KT (MNDO) ^c	-	-	-	-	17.45	16.43	14.26	11.17
PERTCI (MNDO) ^e	-	-	-	-	16.67	15.86	14.14	10.73
KT (CNDO/S) ^c	-	-	-	-	20.49	17.11	13.97	11.41
PERTCI (CNDO/S) ^e	-	-	-	-	19.42	16.30	14.16	10.46
KT (CNDO/2) ^c	-	-	-	-	25.34	20.49	18.50	14.70
PERTCI (CNDO/2) ^e	-	-	-	-	23.20	19.27	18.60	13.33
KT (INDO/2) ^c	-	-	-	-	24.75	18.79	18.33	13.79
PERTCI (INDO/2) ^e	-	-	-	-	23.10	17.86	18.40	12.70
MB-GF ^{g,t}	-	-	-	-	17.13	16.36	14.29	10.84
MB-GF ^{g,u}	-	-	-	-	17.86	16.26	14.35	10.92
RSPT ^{i,v}	540.23	293.38	-	21.87	17.59	16.19	14.73	11.15

Tabelle 3.5 Vertikale IP's von CO (Punktgruppe $C_{\infty v}$, in eV)

MO	$1\sigma^+$	$2\sigma^+$	$3\sigma^+$	$4\sigma^+$	1π	$5\sigma^+$
EXP ^{a,w}	542.1	295.9	38.3	19.72	16.91	14.01
KT 64-31G) ^c	561.76	309.33	42.37	21.61	17.41	14.93
CI (4-31G) ^d	545.94	300.19	40.85 ⁺	19.95	17.28	13.64
PERTCI (4-31G) ^e	545.82	299.79	38.51	19.56	16.87	13.19
KT (MNDO) ^c	-	-	-	21.00	16.25	13.32
PERTCI (MNDO) ^e	-	-	-	19.39	15.77	12.89
KT (CNDO/S) ^c	-	-	-	21.10	16.03	14.48
PERTCI (CNDO/S) ^e	-	-	-	20.14	16.33	13.87
KT (CNDO/2) ^c	-	-	-	24.67	21.09	17.26
PERTCI (CNDO/2) ^e	-	-	-	23.56	21.34	16.75
KT (INDO/2) ^c	-	-	-	22.65	20.78	15.36
PERTCI (INDO/2) ^e	-	-	-	21.62	20.81	14.99
MB-GF ^g	540.73	298.68	-	-	-	-
RSPT ⁱ	545.01	296.97	-	20.51	18.02	14.08

Anmerkungen zu den Tab. 3.1 - 3.5

- ^a experimentelle VIP's aus UV-Photoelektronenspektren und ESCA Spektren.
- ^b Ref. 30,99,101) Werte in Klammern sind korrigierte Werte.
- ^c VIP aus Koopmans Theorem¹⁾, in Klammern das zugrunde liegende SCF-Verfahren.
- ^d VIP aus der CI-Rechnung mit den selektierten Konfigurationen, in Klammern das SCF-Verfahren.
- ^e VIP aus der CI-Rechnung unter Einschluß der BW-Störungsrechnung, in Klammern das SCF-Verfahren.
- ^f Ref. 101) Gauss. Basis: O (11s, 7p, 4d, 1f), H (5s1s), 1s für jede Bindung
- ^g MB-GF: "Many Body Green's Function", Ergebnisse für VIP's^{13,14)}
- ^h Ref. 92) kontrahierte Gauss Basis: O(9s 5p 1d/4s2p1d), H(4s1p/2s1p).
- ⁱ RSPT: "Rayleigh Schrödinger Perturbation Theory" für VIP's³⁾.
- ^j Ref. 91) double zeta STO Basis.
- ^k QD-MBPT: "Quasi Degenerate Many Body Perturbation Theory", kontrahierte Gauss Basis: O(10s6p/5s3p), H(4s/2s); Ref. 103).
- ^l Ref. 30,99).
- ^m Ref. 93) kontrahierte Gauss Basis: N(11s7p1d/5s4p1d) für die ersten Werte und N(9s5p/4s2p) für die zweite Werte.
- ^o SDSBC: "Symmetry Diagonalized Shifted Born Collision" für VIP's; double zeta STO Basis für $2p_\sigma$, $2p_\pi$ und single zeta STO Basis für $1s2s3d_\sigma$ $3d_\pi$; Ref. 90).
- ^p EOM: "Equation of Motion Technique" für VIP's; double zeta STO Basis für 1s, 2s, 2p und single zeta STO Basis für 3d; Ref. 104).
- ^q Ref. 30,105)
- ^r Ref. 92) kontrahierte Gauss Basis: C(9s5p/4s2p), H(4s,2s)
- ^s Ref. 30,106,107).
- ^t Ref. 94) kontrahierte Gauss Basis C,O (11s7p1d/7s5p1d), H(6s1p/4s1p).
- ^u Ref. 92) kontrahierte Gauss Basis: C,O(11s6p/5s3p), H(5s/1s).
- ^v Ref. 91) double zeta STO Basis
- ^w Ref. 30,100)
- ^x Ref. 108) kontrahierte Gauss Basis
- ^y Ref. 91) single zeta STO Basis für 1s, double zeta STO Basis für 2s2p

Tabelle 3.6 Gesamtenergien mit 4-31G Basis mit und ohne CI

Molekül	T (eV)	E_{SCF} (a.u.)	E_{CI} (a.u.)	E_{PERTCI} (a.u.)
H ₂ O	0.01	-75.907390	-76.030229	-76.037937
N ₂	0.015	-108.815623	-109.006778	-109.042925
C ₂ H ₂	0.02	-76.720501	-76.869881	-76.932564
CH ₂ O	0.02	-113.681759	-113.816763	-113.894016
CO	0.02	-112.552355	-112.716555	-112.751251

solchen Fällen hat dieselbe Koopmans-Konfiguration starke Anteile in mehreren Wellenfunktionen, so daß eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist. In diesen Fällen wurde der Zustand mit dem größten Koeffizienten der Koopmans-Konfiguration als Ionenenergie genommen. Die auf diese Weise erhaltenen VIP's wurden in den Tabellen besonders gekennzeichnet (+).

Treten solche starken Beimischungen auf, so darf nicht nur nach der Koopmans-Konfiguration selektiert werden, sondern es müssen die am stärksten beimischenden Konfigurationen zu den Hauptkonfigurationen $\{|M\rangle\}$ hinzugefügt werden. So wurden beim zweiten 2B_2 Zustand von CH_2O zwei Hauptkonfigurationen, beim dritten 2A_1 Zustand desselben Moleküls und beim dritten $^2\Sigma^+$ Zustand von CO drei Hauptkonfigurationen benutzt, wobei allerdings im ersten und dritten Fall nur auf einen der resultierenden Vektoren selektiert wurde (siehe auch Gl. (2.42) und (2.43)).

Bei solch starken Beimischungen können reine Störentwicklungen divergieren⁹¹⁾. Beispiele dafür sind die $3a_1$ Ionisation von CH_2O (RSPT Ergebnis in Tab. 3.4) und die $3\sigma^+$ Ionisation von CO (RSPT Ergebnis in Tab. 3.5). Hier sind CI-Entwicklungen notwendig. Es sei auch angemerkt, daß im Bereich zwischen 20-40 eV mehrere shake up Übergänge berechnet wurden, die nicht in den Tabellen stehen, da ihre experimentellen Zuordnungen Schwierigkeiten bereiten. Auch die $3a_1$ Ionisation von CH_2O kann als MO-Ionisation mit starken shake up Beimischungen charakterisiert werden.

Im Vergleich zu den ab initio-Ergebnissen fallen diejenigen für die Valenzionisierungen mit semiempirischen Verfahren etwas ab. Am besten sind noch die Ergebnisse aus MNDO-²⁷⁾ und mit Einschränkungen aus CNDO/S-^{23,24)} Rechnungen. Die CNDO/2- und INDO/2-Ergebnisse²²⁾ sind dagegen schlecht. Es zeigt sich hier deutlich, daß alle Verfahren weniger auf IP's als auf andere Moleküleigenschaften parametrisiert wurden. Die Anwendung von Konfigurationswechselwirkung auf solche Verfahren ist auch umstritten⁹⁵⁾, da diese nicht in die Parameterisierung einging. Es erscheint deshalb sinnvoll, ein semiempirisches Verfahren unter Einfluß von CI zu optimieren. LNDO/S²⁸⁾ ist ein solches Verfahren, bei dem bisher allerdings nur C und H Atome betrachtet wurden.

Die beiden ersten IP's von Acetylen gingen in die Parameterisierung ein, was das überaus gute Ergebnis erklärt. Tiefere IP's werden auch hier zu groß, wie bei allen semiempirischen Verfahren.

3.3 Ergebnisse mit semiempirischen Verfahren an ausgewählten Beispielen

Ab initio-Rechnungen mit CI können auch heute noch nicht auf große Moleküle routinemäßig angewendet werden. Wegen des großen Rechenzeitbedarfs kann erwartet werden, daß dies auch in nächster Zukunft sich nicht ändern wird. Es wird deshalb notwendig bleiben, für solche Probleme auf semiempirische Verfahren auszuweichen.

Für CNDO/2 und INDO/2²²⁾ wurde schon im vorigen Kapitel gezeigt, daß die berechneten VIP's mit und ohne CI nicht gut mit dem Experiment übereinstimmen. Dasselbe gilt für die verschiedenen MINDO-Varianten¹⁰⁹⁾. Alle 3 Verfahren wurden auch nur auf Geometrien und Grundzustände hin optimiert. Aus dem vorigen Kapitel ging hervor, daß MNDO^{27,111)} und CNDO/S^{23,24)} bessere VIP's ergeben. Dies gilt auch für SPINDO¹¹⁰⁾. Aber es gibt Fälle, wo auch diese Verfahren versagen. So versagt MNDO bei der Berechnung von UV-Übergängen²⁸⁾ und die Anwendung von CI kann, allerdings in seltenen Fällen, eine falsche Sequenz der Ionisierungen ergeben (Tab. 3.7: z.B. Benzol). Bei CNDO/S treten bei tieferen IP's schon häufiger falsche Sequenzen auf (Tab. 3.7). Aus diesen Gründen wurde das LNDO/S-Verfahren^{28,48)} entwickelt und unter Einschluß von CI auf VIP's und UV-Übergänge optimiert.

Die Ergebnisse aus den LNDO/S-, MNDO- und CNDO/S-Verfahren sind in Tab. 3.7 an einer Reihe organischer Moleküle im Vergleich zum Experiment aufgeführt. Auf CNDO/2- und INDO/2-Ergebnisse wurde wegen deren schlechter Qualität verzichtet. In der ersten Spalte findet man den Namen des Moleküls, dessen Punktgruppe und anschließend die gruppentheoretischen Symbole für die einzelnen Kationenzustände. Die drei nächsten Spalten enthalten die Ergebnisse für LNDO/S, MNDO und CNDO/S, wobei jede Spalte unterteilt ist für die VIP's nach Koopmans' Theorem (KT)¹⁾ und die aus der CI-Rechnung der selektierten Konfigurationen mit an-

schließender BW-Störungsrechnung (PERTCI). Darüber findet man jeweils den benutzten Selektionsparameter T, der für jedes Molekül bei allen CI-Rechnungen beibehalten wurde. Bei allen Rechnungen wurden, soweit möglich, experimentelle Geometrien benutzt. Die entsprechenden Quellen findet man in den Anmerkungen zu Tab. 3.7. In der letzten Spalte stehen die experimentellen VIP's aus UV-Photoelektronenspektren.

In die CI-Rechnungen wurden die 12 höchsten besetzten MO's und die 12 niedrigsten VO's einbezogen. Bei allen Ionenzuständen wurde nur eine Hauptkonfiguration benutzt. Das LNDO/S-Modell liefert gute VIP's. Größere VIP's sind etwas schlechter als die kleineren VIP's. Der größte Fehler wird beim zweiten VIP von Methan gefunden, stellt allerdings eine Ausnahme dar. In keinem Fall wurde bei den bisherigen Rechnungen eine von den experimentellen Zuordnungen abweichende Sequenz erhalten. Die Koopmans VIP's sind meist zu groß, und es ergeben sich erst nach CI gute Werte. Das Verfahren erinnert dabei an die ab initio-Ergebnisse (Tab. 3.1-3.5). Die Sequenz der Ionenzustände wird durch CI meist unverändert belassen. Ausnahmen werden gefunden, so bei Azulen, wo die richtige π , π , π , π , σ -Sequenz erst durch CI erreicht wird. CI verbessert auch die relativen Abstände gegenüber Koopmans' Theorem. In einigen Fällen (Propen, Norbornadien, Fulven) werden im PE-Spektrum zwei oder mehr Ionisationen aus Intensitätsgründen einer Bande zugeordnet, was durch die LNDO/S-Rechnungen bestätigt wird.

Die MNDO VIP's sind von vergleichbarer Güte wie die LNDO VIP's. Die MNDO VIP's im Bereich zwischen 14 und 18 eV liegen absolut sogar besser, während diejenigen unterhalb 20 eV wieder schlechter liegen (Methan, Ethan). Allerdings können bei MNDO Fehler in der Sequenz der Orbitale (z.B. Benzvalen ${}^2B_2 \leftrightarrow {}^2B_1$) auftreten. Dies ist jedoch bei VIP's nach KT eine Ausnahme. Durch die Anwendung von CI können aber weitere Fehler auftreten (Benzol: π , π , σ statt π , σ , π ; Dewarbenzol ${}^2B_2 \leftrightarrow {}^2A_1$). Einerseits läßt sich dagegen einwenden, daß die Methode ohne CI parametrisiert wurde, andererseits ist auch bei MNDO die Anwendung von CI bei der Berechnung von VIP's aus MO's mit starken Koopmans' Defekten notwendig. So wird bei einsamen Elektronenpaaren die richtige Sequenz erst durch Anwendung von CI erreicht (Kohlendioxid, p-Benzochinon, Pyridin). Generell läßt sich sagen, daß die

Tabelle 3.7 Experimentelle und mit LNDO/S, MNDO und CNDO/S
berechnete VIP's (in eV)

Molekül, Punkt- gruppe, Symme- triezuordnung	LNDO/S		MNDO		CNDO/S		EXP. VIP
	KT	PERTCI	KT	PERTCI	KT	PERTCI	
Methan ^a , T _d	T=0.002		T=0.002		T=0.002		
² T ₂ , (σ)	14.98	14.69	13.93	13.72	16.57	16.43	14.4 ^b
² A ₁ , (σ)	28.07	27.24	30.84	30.79	32.13	30.80	22.91 ^c
Ethan ^d , D _{3d}	T=0.005		T=0.005		T=0.005		
² E _g , (σ)	13.25	12.79	12.84	12.54	14.13	13.94	12.4 ^e
² A _{1g} , (σ)	14.41	13.96	13.09	12.75	14.85	14.63	13.5
² E _u , (σ)	16.86	16.37	15.23	14.87	19.13	18.75	15.0
² A _{2u} , (σ)	23.92	23.29	24.95	24.20	26.29	25.72	20.4
Ethylen ^d , D _{2h}	T=0.003		T=0.003		T=0.003		
² B _{1u} , (π)	10.55	10.44	10.16	10.36	10.79	10.93	10.51 ^f
² B _{1g} , (σ)	12.99	12.73	12.76	12.46	14.06	13.87	12.80
² A _g , (σ)	15.47	15.20	14.44	14.13	15.82	15.70	14.66
² B _{2u} , (σ)	17.88	17.32	16.01	15.32	20.23	19.37	15.87
Propen (cis gau- che) ^g , C _s	T=0.005		T=0.005		T=0.005		
² A'', (π)	10.06	9.76	9.99	10.04	10.22	10.15	9.9 ^h
² A', (σ)	12.66	12.53	12.57	12.16	13.56	13.25	12.3
² A', (σ)	13.92	13.49	13.25	12.86	14.11	13.84	13.2
² A'', (π)	15.80	15.28	14.61	14.14	16.73	16.34	14.5
² A', (σ)	16.01	15.53	14.30	13.89	17.36	17.00	
Cis-2-Buten ¹ , C _{2v}	T=0.002		T=0.002		T=0.005		
² B ₁ , (π)	9.73	9.34	9.84	9.79	9.75	9.64	9.32 ^j
² B ₂ , (σ)	12.84	12.35	12.24	11.78	12.88	12.57	11.52
² A ₁ , (σ)	13.28	13.28	13.19	12.74	13.79	13.51	12.52

Molekül, Punkt- gruppe, Symme- triezuordnung	LNDO/S		MNDO		CNDO/S		EXP. VIP
	KT	PERTCI	KT	PERTCI	KT	PERTCI	
Trans-2-Buten, ⁱ							
C _{2h}	T=0.007		T=0.005		T=0.007		
² A _u , (π)	9.68	9.32	9.84	9.78	9.75	9.59	9.28 ^k
² A _g , (σ)	12.93	12.44	12.39	11.90	13.09	12.73	11.9
² A _g , (σ)	13.69	13.58	13.04	12.60	13.61	13.29	12.7
Isobuten ¹ , C _{2v}	T=0.008		T=0.005		T=0.006		
² B ₁ , (π)	9.83	9.43	9.92	9.86	9.90	9.76	9.44 ^j
² B ₂ , (σ)	13.04	12.57	12.44	11.96	13.09	12.76	11.59
² A ₁ , (σ)	13.72	13.25	13.05	12.63	13.58	13.28	13.21
Tetramethyl- ethylen ^m , D _{2h}	T=0.008		T=0.005		T=0.005		
² B _{3u} , (π)	9.41	8.96	9.64	9.54	9.10	9.29	8.41 ^j
² B _{3g} , (σ)	12.93	12.45	12.03	11.64	12.16	11.80	10.83
² A _g , (σ)	13.57	13.12	12.83	12.48	12.87	12.63	12.75
Trans-Butadien							
^d , C _{2h}	T=0.007		T=0.005		T=0.007		
² B _g , (π)	9.21	9.00	9.23	9.28	9.43	9.39	9.03 ⁿ
² A _u , (π)	12.26	11.81	11.45	11.18	12.57	12.35	11.46
² A _g , (σ)	12.40	12.00	12.21	11.73	12.76	12.40	12.20
Cyclopropan ^o ,							
D _{3h}	T=0.005		T=0.005		T=0.005		
² E', (σ)	11.50	11.10	11.33	11.01	12.11	11.80	10.53 ^p
² E'', (π)	13.86	13.42	13.46	13.03	14.85	14.53	13.24
² A ₂ ', (σ)	16.87	16.32	15.32	14.82	17.65	17.29	15.7
² A ₁ ', (σ)	19.25	18.67	17.09	16.42	22.29	21.57	16.5

Molekül, Punkt- gruppe, Symme- triezuordnung	LNDO/S		MNDO		CNDO/S		EXP.
	KT	PERTCI	KT	PERTCI	KT	PERTCI	VIP
Cyclopropen ^q ,							
C _{2v}	T=0.005		T=0.005		T=0.005		
² B ₁ , (π)	9.69	9.49	10.05	10.08	9.66	9.68	9.86 ^r
² B ₂ , (σ)	11.20	10.89	11.20	10.97	11.83	11.63	10.89
² A ₁ , (σ)	13.13	12.82	12.77	12.43	13.26	13.11	12.7
² B ₁ , (π)	16.51	16.05	14.97	14.51	18.15	17.67	15.09
Cyclobuten ^s ,							
C _{2v}	T=0.005		T=0.005		T=0.005		
² B ₁ , (π)	9.83	9.49	9.84	9.82	9.80	9.66	9.43 ^t
² B ₂ , (σ)	12.24	11.83	11.99	11.54	12.04	11.77	11.3
Cyclopenten ^u ,							
C _s	T=0.007		T=0.007		T=0.007		
² A', (π)	9.92	9.50	9.77	9.73	9.64	9.59	9.18 ^t
² A'', (σ)	13.44	12.78	12.30	11.82	12.95	12.64	11.7
Cyclohexen ^v ,							
C ₂	T=0.007		T=0.007		T=0.007		
² B, (π)	10.11	9.70	9.83	9.77	9.67	9.84	9.12 ^w
² B, (σ)	12.54	11.92	11.77	11.36	11.91	11.57	10.66
² A, (σ)	12.92	12.32	12.03	11.64	12.16	11.87	11.27
Benzvalen ^x , C _{2v}	T=0.007		T=0.007		T=0.007		
² B ₁ , (π)	9.14	8.81	9.49	9.37	8.89	8.75	8.54 ^y
² A ₁ , (σ)	10.28	9.74	10.75	10.23	10.55	10.04	9.60
² A ₂ , (π)	11.45	10.97	11.23	10.81	12.05	11.66	10.69
² B ₂ , (σ)	13.37	12.85	12.98	12.48	12.88	12.51	12.3
² B ₁ , (π)	14.03	13.43	12.96	12.45	14.79	14.30	12.7
² B ₂ , (σ)	14.09	13.59	13.19	12.74	13.99	13.54	13.0
² A ₁ , (σ)	14.48	13.94	13.58	13.13	14.05	13.55	13.2

Molekül, Punkt- gruppe, Symme- triezuordnung	LNDO/S		MNDO		CNDO/S		EXP. VIP
	KT	PERTCI	KT	PERTCI	KT	PERTCI	
Cyclopentadien							
$^z, C_{2v}$	T=0.008		T=0.008		T=0.008		
$^2A_2, (\pi)$	8.87	8.55	9.15	9.13	9.02	8.92	8.57 ^{aa}
$^2B_1, (\pi)$	11.45	11.00	10.96	10.72	11.56	11.53	10.72
1,3-Cyclohexa- dien ^{bb} , C_2	T=0.008		T=0.007		T=0.007		
$^2A, (\pi)$	8.76	8.40	8.96	8.96	8.66	8.69	8.25 ^t
$^2A, (\pi)$	10.96	10.39	10.82	10.42	10.58	10.28	10.75
1,4-Cyclohexa- dien ^{cc} , D_{2h}	T=0.007		T=0.007		T=0.007		
$^2B_{2u}, (\pi)$	9.56	9.22	9.52	9.50	9.15	9.23	8.80 ^w
$^2B_{3g}, (\pi)$	10.43	10.09	10.11	10.11	10.38	10.41	9.80
$^2B_{2g}, (\sigma)$	12.51	11.97	11.91	11.46	12.16	11.79	11.00
$^2A_g, (\sigma)$	13.00	12.48	12.47	12.04	12.31	12.01	11.97
Dewarbenzol ^{dd} , C_{2v}	T=0.007		T=0.007		T=0.007		
$^2B_2, (\pi)$	9.62	9.30	9.69	9.64	9.24	9.19	9.4 _O ^{ee}
$^2A_1, (\pi)$	9.71	9.38	9.70	9.62	9.75	9.64	9.7 _O
$^2A_1, (\sigma)$	11.64	11.22	11.43	11.07	11.38	11.36	10.9 ₅
$^2A_2, (\sigma)$	12.15	11.67	11.89	11.39	11.86	11.50	11.5
$^2B_1, (\sigma)$	13.16	12.62	12.50	12.00	13.08	12.73	12.2
Norbornadien							
^{ff} , C_{2v}	T=0.008		T=0.008		T=0.008		
$^2B_1, (\pi)$	9.65	9.31	9.60	9.57	8.78	8.97	8.69 ^{gg}
$^2A_1, (\pi)$	10.13	9.76	9.86	9.77	9.64	9.70	9.55
$^2B_2, (\sigma)$	13.11	12.54	11.88	11.53	12.71	12.44	} 11.26
$^2A_2, (\sigma)$	13.09	12.56	12.16	11.70	12.74	12.26	

Molekül, Punkt- gruppe, Symme- triezuordnung	LNDO/S		MNDO		CNDO/S		EXP. VIP
	KT	PERTCI	KT	PERTCI	KT	PERTCI	
$^2B_1, (\sigma)$	13.94	13.40	12.95	12.52	13.18	12.90	} 12.51-12.75
$^2A_1, (\sigma)$	13.98	13.43	12.75	12.36	13.45	13.12	
$^2B_2, (\sigma)$	14.60	14.02	13.32	12.84	14.23	13.99	
$^2A_1, (\sigma)$	15.32	14.69	13.39	13.01	15.48	15.16	14.24
Dimethylen-cyc- lobuten ^{hh} , C_{2v}	T=0.007		T=0.007		T=0.007		
$^2B_1, (\pi)$	8.97	8.64	8.99	8.92	9.07	9.01	8.80 ⁱⁱ
$^2A_2, (\pi)$	9.71	9.29	9.54	9.45	9.86	9.67	9.44
$^2A_1, (\sigma)$	12.20	11.75	12.00	11.47	11.96	11.56	11.5
$^2B_2, (\sigma)$	12.69	12.22	12.47	11.90	12.18	11.76	12.3
Fulven ^{jj} , C_{2v}	T=0.007		T=0.007		T=0.007		
$^2A_2, (\pi)$	8.86	8.46	8.96	8.84	8.97	8.87	8.55 ⁱⁱ
$^2B_1, (\pi)$	9.58	9.27	9.48	9.45	9.81	9.79	9.54
$^2B_2, (\sigma)$	12.84	12.36	12.40	11.87	12.71	12.32	12.1
$^2A_1, (\sigma)$	13.62	13.10	12.97	12.40	13.04	12.64	} 12.8
$^2B_1, (\pi)$	13.98	13.12	12.60	11.82	14.34	13.74	
$^2A_1, (\sigma)$	14.34	13.80	13.63	13.12	13.83	13.33	} 13.6
$^2B_2, (\sigma)$	14.68	14.12	13.85	13.31	14.19	13.69	
Benzol ^d , D_{6h}	T=0.008		T=0.008		T=0.008		
$^2E_{1g}, (\pi)$	9.52	9.22	9.46	9.33	9.79	9.72	9.24 ^f
$^2E_{2g}, (\sigma)$	12.79	12.31	12.50	11.97	12.35	11.99	11.7
$^2A_{2u}, (\pi)$	14.01	12.99	12.73	11.75	14.26	13.63	12.2
Toluol ^d , C_s	T=0.008		T=0.008		T=0.008		
$^2A'', (\pi)$	9.28	8.91	9.36	9.21	9.42	9.39	9.0 ^{kk}
$^2A'', (\pi)$	9.57	9.21	9.46	9.32	9.77	9.72	9.3
$^2A', (\sigma)$	12.70	12.16	12.35	11.88	12.04	11.64	11.4

Molekül, Punkt- gruppe, Symme- triezuordnung	LNDO/S		MNDO		CNDO/S		EXP. VIP
	KT	PERTCI	KT	PERTCI	KT	PERTCI	
Azulen ¹¹ , C _{2v}	T=0.008		T=0.008		T=0.008		
² A ₂ , (π)	7.44	7.23	7.85	7.77	7.88	7.84	7.43 ^{mm}
² E ₁ , (π)	8.59	8.42	8.71	8.62	8.94	8.91	8.50
² A ₂ , (π)	11.45	10.70	10.88	10.16	11.42	10.94	10.07
² B ₁ , (π)	12.67	11.77	11.70	10.90	12.75	11.80	10.85
² A ₁ , (σ)	12.45	11.98	12.25	11.81	11.69	11.32	11.0
Ammoniak ^d , C _{3v}			T=0.002		T=0.002		
² A ₁ , (n)			11.05	10.68	16.30	14.80	10.88 ^c
² E, (σ)			16.73	16.46	20.21	19.71	16.0
Kohlendioxid ^d , D _{∞h}			T=0.002		T=0.002		
² Π _g , (π)			12.88	12.46	12.57	12.04	13.79 ^f
² Π _u , (π)			18.12	16.69	18.48	17.23	17.60
² Σ _u , (σ)			17.83	17.04	17.25	16.43	18.08
² Σ _g , (σ)			21.16	19.81	20.66	19.30	19.40
Ethylenoxid ⁿⁿ , C _{2v}			T=0.004		T=0.004		
² B ₁ , (π)			11.56	10.77	12.17	10.87	10.57 ^p
² A ₁ , (σ)			12.17	11.86	12.88	12.55	11.7
² A ₂ , (π)			13.81	13.41	14.88	14.61	13.7
² B ₂ , (σ)			14.89	14.36	15.75	15.44	14.2
² A ₁ , (σ)			16.76	16.11	18.58	17.75	16.6
² B ₁ , (π)			17.53	16.78	21.75	20.93	17.4
Ethylensulfid ^{oo} , C _{2v}					T=0.005		
² B ₁ , (π)					9.38	8.94	9.00 ^{pp}
² B ₂ , (σ)					12.05	11.96	11.30

Molekül, Punkt- gruppe, Symme- triezuordnung	LNDO/S		MNDO		CNDO/S		EXP. VIP
	KT	PERTCI	KT	PERTCI	KT	PERTCI	
$^2A_1, (\sigma)$					12.65	12.36	11.86
$^2A_2, (\pi)$					14.99	14.59	13.5
$^2A_1, (\sigma)$					16.18	15.77	15.2
$^2B_1, (\pi)$					21.05	20.38	16.4
Furan ^{qq} , C _{2v}			T=0.005		T=0.007		
$^2A_2, (\pi)$			9.30	9.24	9.04	8.94	8.88 ^{rr}
$^2B_1, (\pi)$			10.43	10.10	10.96	10.58	10.31
$^2A_1, (\sigma)$			13.19	12.65	13.26	12.82	13.0
Thiophen ^{ss} , C _{2v}					T=0.007		
$^2A_2, (\pi)$					9.21	9.11	8.87 ^{tt}
$^2B_1, (\pi)$					9.54	9.35	9.52
$^2A_1, (\sigma)$					12.26	11.91	12.1
Pyridin ^{uu} , C _{2v}			T=0.008		T=0.008		
$^2A_2, (\pi)$			9.81	9.73	9.81	9.71	9.7 ^{vv}
$^2A_1, (n)$			11.01	10.24	11.19	10.30	9.7
$^2B_1, (\pi)$			10.61	10.41	10.68	10.31	10.5
$^2B_2, (\sigma)$			13.16	12.61	12.76	12.39	12.5
$^2B_1, (\pi)$			14.00	13.00	14.73	14.05	13.2
Phosphorin ^{ww} , C _{2v}					T=0.008		
$^2B_1, (\pi)$					9.61	9.60	9.2 ^{xx}
$^2A_2, (\pi)$					10.02	10.00	9.8
$^2A_1, (n)$					10.25	10.08	10.0
$^2B_2, (\sigma)$					12.03	11.52	11.5
$^2B_1, (\pi)$					14.31	13.48	12.1

Molekül, Punkt- gruppe, Symme- triezuordnung	LNDO/S		MNDO		CNDO/S		EXP. VIP
	KT	PERTCI	KT	PERTCI	KT	PERTCI	
p-Benzochinon							
YY, D _{2h}			T=0.008		T=0.008		
² B _{3g} , (n ₋)			11.02	10.23	10.60	9.84	10.11 ^{zz}
² B _{2u} , (n ₊)			11.57	10.62	11.03	10.03	10.41
² B _{3u} , (π)			11.09	10.85	10.51	10.42	11.06
² B _{1g} , (π)			11.32	11.00	11.08	10.94	11.25

^aGeometrie Ref. 112) ^bRef. 113) ^cRef. 114) ^dGeometrie Ref. 96)
^eRef. 115) ^fRef. 30) ^gGeometrie Ref. 116) ^hRef. 117) ⁱGeometrie
wurde aus anderen Molekülen abgeleitet; Ref. 116, 118) ^jRef. 119)
^kRef. 120) ^lGeometrie Ref. 121) ^mGeometrie wurde aus anderen
Molekülen abgeleitet; Ref. 121) ⁿRef. 122) ^oGeometrie Ref. 123)
^pRef. 124) ^qGeometrie Ref. 125) ^rRef. 126) ^sGeometrie Ref. 127)
^tRef. 128) ^uGeometrie Ref. 129) ^vGeometrie Ref. 130) ^wRef. 131)
^xGeometrie Ref. 132) ^yRef. 133) ^zGeometrie Ref. 134) ^{aa}Ref. 135)
^{bb}Geometrie Ref. 136) ^{cc}Geometrie planar angenommen auf Grund
von MINDO/3- und MNDO-Ergebnissen; Ref. 136) ^{dd}Geometrie MNDO
optimiert; Ref. 28) ^{ee}Ref. 137) ^{ff}Geometrie Ref. 138) ^{gg}Ref. 131, 139,
140) ^{hh}Geometrie Ref. 141) ⁱⁱRef. 142) ^{jj}Geometrie Ref. 143)
^{kk}Ref. 144) ^{ll}Geometrie Ref. 145) ^{mm}Ref. 146) ⁿⁿGeometrie Ref. 147)
^{oo}Geometrie Ref. 148) ^{pp}Ref. 149), Zuordnung des 5. und 6. IP ver-
tauscht (²A₁ ↔ ²B₁) ^{qq}Geometrie Ref. 150) ^{rr}Ref. 151) ^{ss}Geometrie
Ref. 152) ^{tt}Ref. 153) ^{uu}Geometrie Ref. 154) ^{vv}Ref. 155) ^{ww}Geometrie
Ref. 156) ^{xx}Ref. 157) ^{yy}Geometrie Ref. 158) ^{zz}Ref. 86)

σ -MO's gegenüber den π -MO's bei MNDO immer etwas zu große Energien haben.

Die CNDO/S-Ergebnisse sind durchweg etwas schlechter als die mit LNDO/S und MNDO. Hier sind die Energien der tieferen π -MO's gegenüber den σ -MO's immer etwas zu groß, was zu falschen Sequenzen führen kann (Benzvalen, Fulven, Azulen, Kohlendioxid). Alle tieferen berechneten VIP's sind auch absolut gesehen gegenüber dem Experiment viel zu groß, wie aus allen Beispielen in Tab. 3.7 hervorgeht.

Zusammenfassend läßt sich aus den Ergebnissen mit semiempirischen Verfahren folgern, daß es zur Berechnung der VIP's nötig ist, Reorganisation und Korrelation zu berücksichtigen, um Ionisierungen mit starken Koopmans Defekten erfassen zu können. Zur Berechnung zuverlässiger VIP's ist es notwendig, das semiempirische Verfahren unter Berücksichtigung dieser Defekte zu optimieren, wie dies bei LNDO/S geschehen ist.

3.4 Graphische Darstellung von Reorganisationseffekten unter Einschluß der Korrelation

In Kap. 2.5 wurde gezeigt, wie man aus den CI-Eigenvektoren eine CI-Elektronendichtematrix erhält, um den Effekt der Reorganisation unter Einschluß von Korrelation graphisch darzustellen.

In diesem Abschnitt soll dies am Beispiel zweier Ionisierungen von Formaldehyd gezeigt werden. Es handelt sich dabei um die Ionisierungen des MO's $2b_2$, eines einsamen Elektronenpaars am Sauerstoff und um die des MO's $1b_1$, des π -MO's der CO-Doppelbindung. Dabei werden Dichtematrizen aus semiempirischen Rechnungen mit solchen aus ab initio-Rechnungen verglichen. Die Dichten wurden mit einem speziellen Plotprogramm vom Computer gezeichnet¹⁵⁹⁾.

Die Abb. 3.4 und 3.5 zeigen die Elektronendichte des MO's $2b_2$, jeweils aus einer 4-31G-SCF-Rechnung und aus einer MNDO-Rechnung. Diese Dichten entsprechen der Differenz zwischen SCF-Grundzustand und Koopmans-Ion. Das MO ist nicht nur am Sauerstoff konzentriert, sondern es besteht starke Konjugation mit der CH-

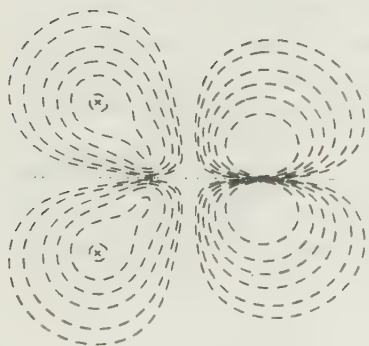


Abb. 3.4 CH_2O ; MO $2b_2$, Differenzdichte aus Koopmans-Ion und SCF-Grundzustand mit 4-31G (Schnitt: Molekülebene) (Dichte in $\text{e}/\text{a.u.}^3$; Linien bei 0.0, 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05; --- Dichteabnahme, — Dichtezunahme, Nulllinie).

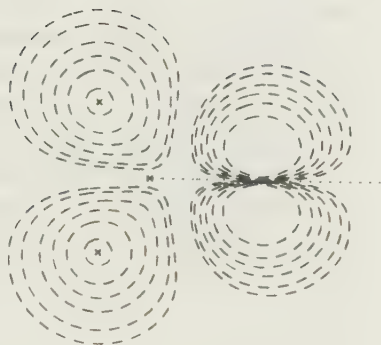


Abb. 3.5 CH_2O ; MO $2b_2$, Differenzdichte aus Koopmans-Ion und SCF-Grundzustand mit MNDO (Schnitt: Molekülebene) (Dichteangaben siehe Abb. 3.4)

Bindung. Senkrecht zur Molekülebene hat das MO in der CO-Bindung eine Knotenebene. Beide Abbildungen unterscheiden sich qualitativ nicht voneinander. Die 4-31G-Dichte ist etwas diffuser und etwas mehr in CH-Bindung gerichtet als die MNDO-Dichte. Die Abb. 3.6 und 3.7 zeigen die Differenzdichte zwischen dem Grundzustand mit CI und dem $2.^2\text{B}_2$ Kation mit CI jeweils wieder aus 4-31G und MNDO. Man sieht, daß die Elektronendichte im Molekül bei der Ionisierung nicht nur abnimmt, sondern an einigen Stellen gegenüber dem Grundzustand sogar zunimmt. So werden die Atome C und O durch Dichtezunahme in der Knotenebene des Koopmans-MO abgeschirmt. Eine Knotenebene existiert nicht mehr, sondern es gibt nur noch stark gekrümmte Knotenflächen. Die Dichte aus 4-31G ist auch hier wesentlich diffuser als die aus MNDO. Die Abb. 3.8 und 3.9 zeigen

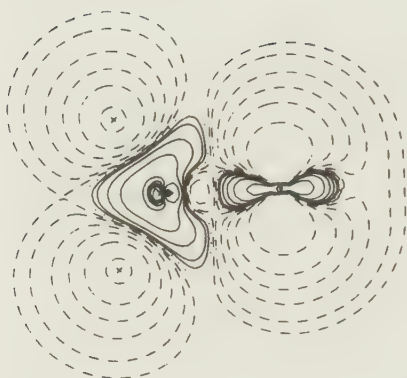


Abb. 3.6 CH_2O ; MO $2b_2$; Differenzdichte $2. \ ^2B_2$ Kation CI und Grundzustand CI mit 4-31G (Schnitt: Molekülebene) (Dichteangaben siehe Abb. 3.4)

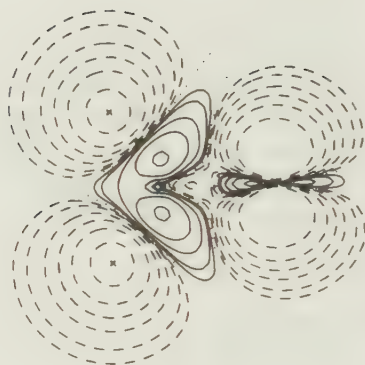


Abb. 3.7 CH_2O ; MO $2b_2$; Differenzdichte $2. \ ^2B_2$ Kation CI und Grundzustand CI mit MNDO (Schnitt: Molekülebene) (Dichteangaben siehe Abb. 3.4)

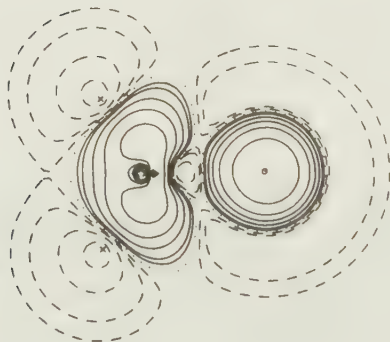


Abb. 3.8 CH_2O , MO $2b_2$, Differenzdichte der CI-Dichte und KT-Dichte, $-R+C = (\text{CI-Dichte}) - (\text{KT-Dichte})$, mit 4-31G. (Schnitt: Molekülebene) (Dichteangaben siehe Abb. 3.4)

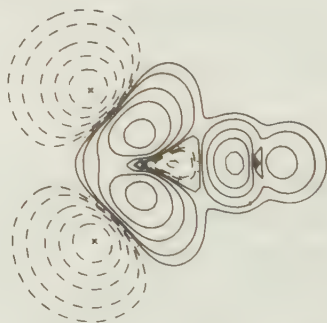


Abb. 3.9 CH_2O ; MO $2b_2$; Differenzdichte der CI-Dichte und KT-Dichte, $-R+C = (\text{CI-Dichte}) - (\text{KT-Dichte})$, mit MNDO. (Schnitt: Molekülebene) (Dichteangaben siehe Abb. 3.4)

die Differenzdichte zwischen dem CI-Ergebnis und dem Ergebnis aus Koopmans' Theorem für die Ionisierung des MO's $2b_2$. Man erkennt eine Abschirmung der Atome C und O, um die Dichteabnahme bei der Ionisation des einsamen Elektronenpaares auszugleichen, wobei der elektronegativere Sauerstoff bevorzugt wird. Eine Dichteabnahme ist in der Peripherie des Moleküls zu beobachten. Die Abb. 3.8 und 3.9 unterscheiden sich deutlich auch qualitativ voneinander. Bei MNDO werden Elektronendichteververschiebungen im Zentrum der Atome C und O ausgespart, ein Effekt der bei semiempirischen Verfahren fehlenden Corelektronen. Bei den 4-31G-Dichten ist dagegen die Dichtedifferenz an diesen Atomen am größten.

Die Abb. 3.10 bis 3.15 zeigen analoge Darstellungen der $1b_1$ -Ionisierung. Auch hier lassen sich dieselben Aussagen machen wie im ersten Beispiel. Die 4-31G-Dichten sind diffuser als die MNDO-Dichten. In der Knotenebene des SCF-MO's gibt es durch die Be-

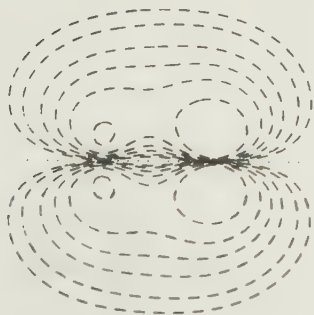


Abb. 3.10 CH_2O ; MO $1b_1$, Differenzdichte aus Koopmans Ion und SCF-Grundzustand mit 4-31G (Schnitt: $\text{CO-Achse} \perp \text{Molekülebene}$) (Dichteangaben siehe Abb. 3.4)

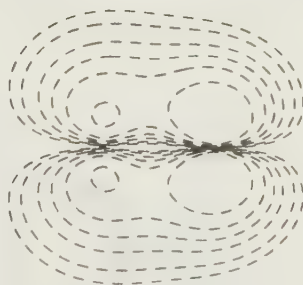


Abb. 3.11 CH_2O ; MO $1b_1$; Differenzdichte aus Koopmans Ion und SCF-Grundzustand mit MNDO (Schnitt: $\text{CO-Achse} \perp \text{Molekülebene}$) (Dichteangaben siehe Abb. 3.4)

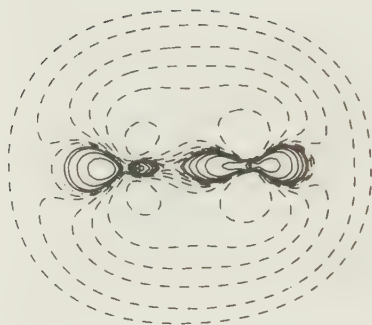


Abb. 3.12 CH_2O , MO $1b_1$, Differenzdichte aus $1,^2B_1$ Kation CI und Grundzustand CI mit 4-31G (Schnitt: CO-Achse $\perp$ Molekülebene) (Dichteangaben siehe Abb. 3.4)

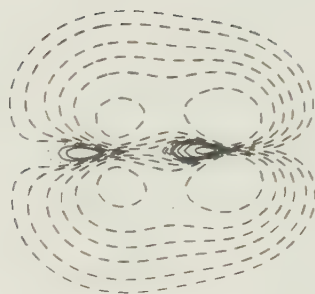


Abb. 3.13 CH_2O , MO $1b_1$, Differenzdichte aus $1,^2B_1$ Kation CI und Grundzustand CI mit MNDO (Schnitt: CO-Achse $\perp$ Molekülebene) (Dichteangaben siehe Abb. 3.4)

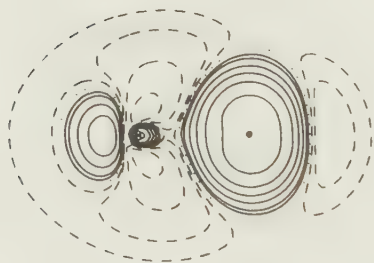


Abb. 3.14 CH_2O , MO $1b_1$, Differenzdichte der CI-Dichte und der KT-Dichte, $-R+C=(\text{CI-Dichte})-(\text{KT-Dichte})$, mit 4-31G (Schnitt: CO-Achse $\perp$ Molekülebene) (Dichteangaben siehe Abb. 3.4)

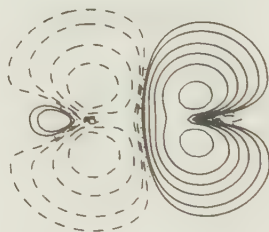


Abb. 3.15 CH_2O , MO $1b_1$, Differenzdichte der CI-Dichte und der KT-Dichte, $-R+C=(\text{CI-Dichte})-(\text{KT-Dichte})$, mit MNDO (Schnitt: CO-Achse $\perp$ Molekülebene) (Dichteangaben siehe Abb. 3.4)

rücksichtigung von CI starke Reorganisations- und Korrelationseffekte, durch die die Knotenebene aufgehoben wird. Die aus MNDO und 4-31G gewonnenen Effekte unterscheiden sich stark (Abb. 3.14, 3.15). In den Abb. 3.16 und 3.17 ist zusätzlich ein Schnitt durch die Molekülebene dargestellt, um den Reorganisations- und Korrelationseffekt in der Knotenebene des SCF-MO's zu zeigen, durch den sich Elektronendichte aus der Peripherie des Moleküls in das CO σ -Gerüst verlagert, um den Verlust des π -Elektrons auszugleichen.

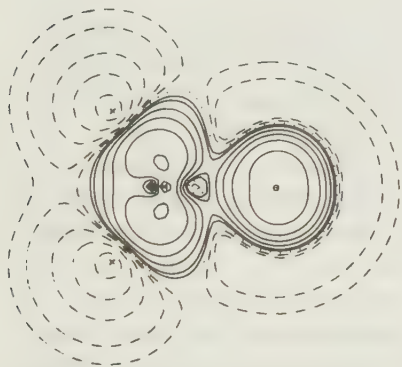


Abb. 3.16 CH_2O , MO $1b_1$,
wie Abb. 3.14 (Schnitt:
Molekülebene)

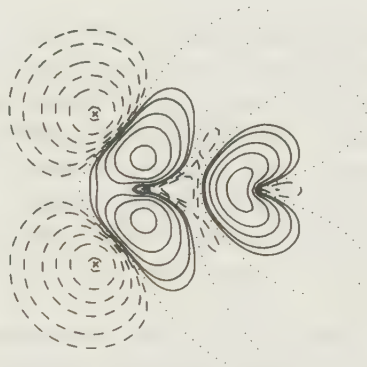


Abb. 3.17 CH_2O , MO $1b_1$, wie Abb.
3.15 (Schnitt: Molekülebene)

Beide Beispiele zeigen, daß sich nicht nur die berechneten VIP's durch die Berücksichtigung von CI ändern, sondern auch die Elektronendichteverteilungen.

4. Zusammenfassung

Ein neues CI-Verfahren zur Berechnung vertikaler Ionisierungspotentiale wurde entwickelt. Das Verfahren gründet sich auf eine CI-Rechnung mit selektierten Konfigurationen und eine anschließende Störungsrechnung mit allen übrigen benutzten Konfigurationen. Berücksichtigt werden alle Ein- und Zweifachanregungen im entsprechenden Kation und im Molekülgrundzustand. Es werden spinrichtige Konfigurationen benutzt. Der Rechnung zugrunde gelegt werden die closed-shell-SCF-MO's einer Grundzustandsrechnung.

Das CI-Verfahren läßt sich an alle bekannten SCF-Varianten anschließen. In dieser Arbeit wurde es in Verbindung mit ab initio 4-31G, MNDO, CNDO/S, CNDO/2, INDO/2 und LNDO/S angewandt. Das Verfahren liefert gute Ergebnisse außer in Verbindung mit CNDO/2 und INDO/2. Am ab initio-Fall wurde gezeigt, daß eine 4-31G-Rechnung genügt, um gute IP's zu berechnen. Von den semiempirischen Verfahren liefert LNDO/S die zuverlässigsten Ergebnisse.

Aus den CI-Eigenvektoren wurden Dichtematrizen berechnet und die Dichten graphisch dargestellt, um die Reorganisations- und Korrelationseffekte bei einer Ionisierung anschaulich zu machen. Wie sich zeigt, häuft sich durch diese Effekte Ladung im Kernbereich an.

Anhang 1

Ermittlung spinrichtiger Konfigurationen.

Es stellt sich das allgemeine Problem, in dem genealogischen Schema (Fig.A1; branching diagram) von einem Punkt zum nächsten

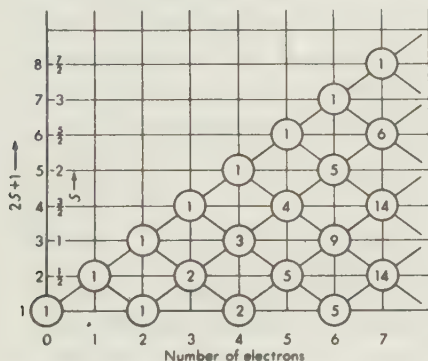


Fig.A1 "branching diagram".

S: Gesamtspinquanterzahl, N: Anzahl der ungepaarten Elektronen, die Zahlen an den Kreuzungspunkten geben die Anzahl der spinrichtigen Konfigurationen zu S und N an.

gibt es nur die Komponente $M_B = M - \frac{1}{2} = 0$ (da $-S \leq M \leq S$). Dies ergibt sich in den folgenden Formeln für die Clebsch-Gordan-Koeffizienten auch von selbst.

Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten⁵⁵⁾ für die Addition und die Subtraktion eines 1-Elektronensystems mit dem Drehimpuls $S_1 = \frac{1}{2}$ zu einem (N-1)-Elektronensystem mit dem Drehimpuls $S_A = S \pm \frac{1}{2}$ lauten (α, β sind Spinfunktionen):

1) Additionsfall:

$$|SM\rangle = \sqrt{\frac{S+M}{2S}} |S-\frac{1}{2}, M-\frac{1}{2}\rangle \cdot \alpha + \sqrt{\frac{S-M}{2S}} |S-\frac{1}{2}, M-\frac{1}{2}\rangle \cdot \beta \quad (A1.1)$$

2) Subtraktionsfall:

$$|SM\rangle = \sqrt{\frac{S-M+1}{2S+2}} |S+\frac{1}{2}, M-\frac{1}{2}\rangle \cdot \alpha + \sqrt{\frac{S+M+1}{2S+2}} |S+\frac{1}{2}, M+\frac{1}{2}\rangle \cdot \beta \quad (A1.2)$$

Zur Demonstration sollen hier die spinrichtigen Konfigurationen des 1-, 2- und 3-Elektronenfalles berechnet werden. Bei einem Elektron sind nur 2 Fälle möglich:

$$|SM\rangle = |\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle = \alpha \quad (A1.3)$$

überzugehen. Der gewünschte Endpunkt sei $|SM\rangle$, z.B. $S=\frac{1}{2}$, $M=\frac{1}{2}$ (M : Eigenwert von S_z), $N=3$. Dieser Punkt kann sowohl von einer der Funktionen zum Punkt $S+\frac{1}{2}=1=S_A$, als auch von einer der Funktionen zum Punkt $S-\frac{1}{2}=0=S_B$ erreicht werden. Beide Punkte haben den Wert $N=2$. Von den Funktionen zum Punkt S_A

$=1$ kommen nur zwei Komponenten in Frage, nämlich die mit $M_A=M+\frac{1}{2}=1$ und die mit $M_A=M-\frac{1}{2}=0$. Nur dann ist nämlich $M_A \pm \frac{1}{2} = M$ möglich. Man benötigt also dafür zwei Clebsch-Gordan-Koeffizienten (s. Kap. 2.2). Für die Funktion vom Punkt $S_B=0$

$$|SM\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \beta \quad (A1.4)$$

Da von $S=0$, $N=0$ ausgegangen wird, kann man nur die Additionsformel (A1.1) benutzen. Geht man vom 1- zum 2-Elektronenproblem über, werden beide Formeln (A1.1) und (A1.2) berücksichtigt.

1) Addition:

$$|SM\rangle = |1, +1\rangle = \alpha\alpha + 0 = \alpha\alpha \quad (A1.5)$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\alpha\beta + \frac{1}{\sqrt{2}}\beta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (A1.6)$$

$$|1, -1\rangle = 0 + \beta\beta = \beta\beta \quad (A1.7)$$

2) Subtraktion:

$$|SM\rangle = |0, 0\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}\beta\alpha + \frac{1}{\sqrt{2}}\alpha\beta = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (A1.8)$$

Bei dem 3-Elektronenproblem gibt es ebenso wie beim 2-Elektronenfall zwei verschiedene Gesamtspinkanquantenzahlen, nämlich $S=\frac{3}{2}$ und $S=\frac{1}{2}$. Zu beachten ist ferner, daß der Punkt $S=\frac{1}{2}$ nach dem Diagramm (Fig. A1) von 2 Punkten des 2-Elektronenproblems zu erreichen ist ($S=1$ und $S=0$).

1) Addition:

$$|SM\rangle = \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle = \alpha\alpha\alpha \quad (A1.9)$$

$$\begin{aligned} \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\alpha\beta + \frac{1}{\sqrt{2}}\beta\alpha \right) \alpha + \frac{1}{3}\alpha\alpha\beta = \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha + \alpha\alpha\beta) \end{aligned} \quad (A1.10)$$

$$\begin{aligned} \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \beta\beta\alpha + \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\alpha\beta + \frac{1}{\sqrt{2}}\beta\alpha \right) \beta = \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\beta\beta\alpha + \alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta) \end{aligned} \quad (A1.11)$$

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \beta\beta\beta \quad (A1.12)$$

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) \quad (A1.13)$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta) \quad (A1.14)$$

2) Subtraktion:

$$|SM\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(-\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha + 2\alpha\alpha\beta) \quad (A1.15)$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta - 2\beta\beta\alpha) \quad (A1.16)$$

Entsprechend können die 4- bis N-Elektronenprobleme gelöst werden.

Zum Schluß noch eine Bemerkung zur Orthogonalität der erhaltenen Funktionen. Man kann sie durch vollständige Induktion beweisen. Der Beweis soll hier nicht ausführlich geführt werden, denn den Gl. (A1.1) und (A1.2) kann entnommen werden, daß die Orthogonalität

von (N-1)-Elektronenfunktionen die Orthogonalität von N-Elektronenfunktionen bedingt.

In Kap.2.2 wurde eine weitere Möglichkeit beschrieben, um spinrichtige Konfigurationen zu erhalten. Der Grund, warum bei der Diagonalisierung der Matrix des $\underline{S}^2$ -Operators andere Linearkombinationen erhalten werden können, ist folgender: die durch S_1, S_2, M_1, M_2 charakterisierten "primitiven" Spinfunktionen (Produktfunktionen in Kap.2.2) bilden eine orthogonale Basis zu den Eigenfunktionen zu S, M. Die Eigenfunktionen zu S, M sind untereinander ebenfalls orthogonal. Die $|S_1 S_2 M_1 M_2\rangle$ und $|S M\rangle$ sind also durch eine unitäre Transformation bestimmt. Für entartete Eigenwerte ist eine unitäre Transformation aber nicht eindeutig. Es gibt deshalb unendlich viele Lösungen.

Anhang 2

Zusammenfassung aller Determinanten der spinrichtigen Konfigurationen in Kap.2.2, mit Ausnahme der Determinanten, die selbst spinrichtige Konfigurationen sind (Dublett Typen I,II,V)

1) Dublett Typen III und IV, Quartett Typ I (Gl.(2.16)-(2.18)):

$$A = {}^2\psi_{1jA}^{uu} = |1\bar{1} \dots i \dots j\bar{u} \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (A2.1)$$

$$B = {}^2\psi_{1jB}^{uu} = |1\bar{1} \dots i \dots \bar{j}u \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (A2.2)$$

$$C = {}^2\psi_{1jC}^{uu} = |1\bar{1} \dots \bar{i} \dots ju \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (A2.3)$$

2) Dublett Typen VI und VII, Quartett Typ II (Gl.(2.20)-(2.22)):

$$A = {}^2\psi_{1jkA}^{uu} = |1\bar{1} \dots i \dots j\bar{u} \dots \bar{k}u \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (A2.4)$$

$$B = {}^2\psi_{1jkB}^{uu} = |1\bar{1} \dots i \dots \bar{j}u \dots ku \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (A2.5)$$

$$C = {}^2\psi_{1jC}^{uu} = |1\bar{1} \dots \bar{i} \dots j\bar{u} \dots ku \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (A2.6)$$

3) Dublett Typen VIII und IX, Quartett Typ III (Gl.(2.23)-(2.25)):

$$A = {}^2\psi_{1jjA}^{uv} = |1\bar{1} \dots i \dots u\bar{v} \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (A2.7)$$

$$B = {}^2\psi_{1jjB}^{uv} = |1\bar{1} \dots i \dots \bar{u}v \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (A2.8)$$

$$C = {}^2\psi_{1jjC}^{uv} = |1\bar{1} \dots \bar{i} \dots uv \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (A2.9)$$

4) Dublett Typen X-XIV, Quartett Typen IV-VII (Gl.(2.26)-(2.35)):

$$A = {}^2\psi_{1jkA}^{uv} = |1\bar{1} \dots i \dots j\bar{u} \dots k\bar{v} \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (A2.10)$$

$$B = {}^2\psi_{1jkB}^{uv} = |1\bar{1} \dots \bar{i} \dots ju \dots k\bar{v} \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (A2.11)$$

$$C = {}^2\psi_{1jC}^{uv} = |1\bar{1} \dots \bar{i} \dots j\bar{u} \dots kv \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (A2.12)$$

$$D = {}^2\psi_{1jD}^{uv} = |1\bar{1} \dots i \dots \bar{j}u \dots k\bar{v} \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (A2.13)$$

$$E = {}^2\psi_{1jE}^{uv} = |1\bar{1} \dots i \dots \bar{j}\bar{u} \dots kv \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (A2.14)$$

$$F = {}^2\psi_{1jF}^{uv} = |1\bar{1} \dots i \dots j\bar{u} \dots \bar{k}v \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (A2.15)$$

$$G = {}^2\psi_{1jG}^{uv} = |1\bar{1} \dots i \dots ju \dots \bar{k}\bar{v} \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (A2.16)$$

$$H = {}^2\psi_{1jH}^{uv} = |1\bar{1} \dots \bar{i} \dots ju \dots \bar{k}v \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (A2.17)$$

$$I = {}^2\psi_{1jI}^{uv} = |1\bar{1} \dots i \dots \bar{j}u \dots \bar{k}v \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (A2.18)$$

$$J = {}^2\psi_{1jJ}^{uv} = |1\bar{1} \dots \bar{i} \dots \bar{j}u \dots kv \dots \frac{N\bar{N}}{22}| \quad (A2.19)$$

Anhang 3

Matrizelemente aller Dublett Konfigurationen der Typen I-XIV und Quartett Konfigurationen der Typen I-VII.

Teil 3a) Diagonalelemente, bezogen auf die Grundzustandsenergie E_0 .

1. Dublett Konfigurationen:

$$\text{Typ I} : {}^2\Delta E_i = -\epsilon_i \quad (\text{A3.1})$$

$$\text{" II} : {}^2\Delta E_{ii}^u = \epsilon_u - 2\epsilon_i - (2J_{iu} - K_{iu}) + J_{ii} \quad (\text{A3.2})$$

$$\text{" III} : {}^2\Delta E_{ij\alpha}^u = \epsilon_u - \epsilon_i - \epsilon_j + J_{ij} - J_{iu} - J_{ju} + \frac{1}{2}(K_{ju} - K_{ij}) + 2K_{iu} \quad (\text{A3.3})$$

$$\text{" IV} : {}^2\Delta E_{ij\beta}^u = \epsilon_u - \epsilon_i - \epsilon_j + J_{ij} - J_{iu} - J_{ju} + \frac{3}{2}K_{ju} - \frac{1}{2}K_{ij} \quad (\text{A3.4})$$

$$\text{" V} : {}^2\Delta E_{ijj}^{uu} = 2\epsilon_u - \epsilon_i - 2\epsilon_j - 2(2J_{ju} - K_{ju}) - (2J_{iu} - K_{iu}) + (2J_{ij} - K_{ij}) + J_{jj} + J_{uu} \quad (\text{A3.5})$$

$$\text{" VI} : {}^2\Delta E_{ijk\alpha}^{uu} = 2\epsilon_u - \epsilon_i - \epsilon_j - \epsilon_k - (2J_{iu} - K_{iu}) - (J_{ju} - K_{ju}) - (2J_{ku} - K_{ku}) + J_{ij} + J_{ik} + J_{jk} + J_{uu} + K_{ik} - \frac{1}{2}(K_{ij} + K_{jk}) \quad (\text{A3.6})$$

$$\text{" VII} : {}^2\Delta E_{ijk\beta}^{uu} = 2\epsilon_u - \epsilon_i - \epsilon_j - \epsilon_k - (2J_{iu} - K_{iu}) - (J_{ju} - K_{ju}) - (2J_{ku} - K_{ku}) + J_{ij} + J_{ik} + J_{jk} + J_{uu} - K_{ik} + \frac{1}{2}(K_{ij} + K_{jk}) \quad (\text{A3.7})$$

$$\text{" VIII} : {}^2\Delta E_{ijj\alpha}^{uv} = \epsilon_u + \epsilon_v - \epsilon_i - 2\epsilon_j - (2J_{ju} - K_{ju}) - (2J_{jv} - K_{jv}) +$$

$$(2J_{ij}-K_{ij})-J_{iu}-J_{iv}+J_{uv}+J_{jj}+2K_{iv}+ \\ \frac{1}{2}(K_{iu}-K_{uv}) \quad (A3.8)$$

$$\text{" IX : } {}^2\Delta E_{ijj\beta}^{uv} = \epsilon_u + \epsilon_v - \epsilon_i - 2\epsilon_j - (2J_{ju}-K_{ju}) - (J_{jv}-K_{jv}) + \\ (2J_{ij}-K_{ij})-J_{iu}-J_{iv}+J_{uv}+J_{jj}+\frac{3}{2}K_{iu}+\frac{1}{2}K_{uv} \quad (A3.9)$$

$$\text{" X : } {}^2\Delta E_{ijk\alpha}^{uv} = \epsilon_u + \epsilon_v - \epsilon_i - \epsilon_j - \epsilon_k - J_{iu} - J_{ju} - J_{ku} - J_{iv} - J_{jv} - \\ J_{kv} + J_{ij} + J_{ik} + J_{jk} + J_{uv} + \frac{4}{3}(K_{iu} + K_{ju} + K_{ku} + \\ K_{iv} + K_{jv} + K_{kv}) - K_{ij} - K_{ik} - K_{jk} - K_{uv} \quad (A3.10)$$

$$\text{" XI : } {}^2\Delta E_{ijk\beta}^{uv} = \epsilon_u + \epsilon_v - \epsilon_i - \epsilon_j - \epsilon_k - J_{iu} - J_{ju} - J_{ku} - J_{iv} - J_{jv} - \\ J_{kv} + J_{ij} + J_{ik} + J_{jk} + J_{uv} + \frac{1}{6}(K_{iu} + K_{ju} + K_{kv}) + \\ \frac{2}{3}K_{ku} + \frac{7}{6}(K_{iv} + K_{jv}) + \frac{1}{2}(K_{ik} + K_{jk} + K_{uv}) - K_{ij} \quad (A3.11)$$

$$\text{" XII : } {}^2\Delta E_{ijk\gamma}^{uv} = \epsilon_u + \epsilon_v - \epsilon_i - \epsilon_j - \epsilon_k - J_{iu} - J_{ju} - J_{ku} - J_{iv} - J_{jv} - \\ J_{kv} + J_{ij} + J_{ik} + J_{jk} + J_{uv} + \frac{3}{2}(K_{iu} + K_{ju}) + \frac{1}{2}(K_{ik} \\ + K_{iv} + K_{jk} + K_{jv} + K_{kv} - K_{uv}) - K_{ij} \quad (A3.12)$$

$$\text{" XIII : } {}^2\Delta E_{ijk\delta}^{uv} = \epsilon_u + \epsilon_v - \epsilon_i - \epsilon_j - \epsilon_k - J_{iu} - J_{ju} - J_{ku} - J_{iv} - J_{jv} - \\ J_{kv} + J_{ij} + J_{ik} + J_{jk} + J_{uv} + K_{ij} + \frac{1}{2}(K_{iu} + K_{jv} - \\ K_{jk} + K_{ju} + K_{iv} - K_{ik} + K_{uv}) + \frac{3}{2}K_{kv} \quad (A3.13)$$

$$\text{" XIV : } {}^2\Delta E_{ijk\lambda}^{uv} = \epsilon_u + \epsilon_v - \epsilon_i - \epsilon_j - \epsilon_k - J_{iu} - J_{ju} - J_{ku} - J_{iv} - J_{jv} - \\ J_{kv} + J_{ij} + J_{ik} + J_{jk} + J_{uv} + K_{ij} + \frac{1}{2}(K_{ju} + K_{iv} -$$

$$K_{jk}+K_{iu}+K_{jv}-K_{ik}+K_{kv}-K_{uv})+2K_{ku} \quad (A3.14)$$

2. Quartettkonfigurationen:

$$\text{Typ I} : {}^4\Delta E_{ij}^u = \epsilon_u - \epsilon_i - \epsilon_j + J_{ij} - J_{iu} - J_{ju} - K_{ij} \quad (A3.15)$$

$$\begin{aligned} \text{" II} : {}^4\Delta E_{ijk}^{uu} &= 2\epsilon_u - \epsilon_i - \epsilon_j - \epsilon_k - (2J_{iu} - K_{iu}) - (2J_{ju} - K_{ju}) - \\ &\quad (2J_{ku} - K_{ku}) + J_{ij} + J_{ik} + J_{jk} + J_{uu} - K_{ij} - K_{ik} \\ &\quad - K_{jk} \end{aligned} \quad (A3.16)$$

$$\begin{aligned} \text{" III} : {}^4\Delta E_{ijj}^{uv} &= \epsilon_u + \epsilon_v - \epsilon_i - 2\epsilon_j - (2J_{ju} - K_{ju}) - (2J_{jv} - K_{jv}) + \\ &\quad (2J_{ij} - K_{ij}) + J_{jj} - J_{iu} - J_{iv} + J_{uv} - K_{uv} \end{aligned} \quad (A3.17)$$

$$\begin{aligned} \text{" IV} : {}^4\Delta E_{ijk\alpha}^{uv} &= \epsilon_u + \epsilon_v - \epsilon_i - \epsilon_j - \epsilon_k - J_{iu} - J_{ju} - J_{ku} - J_{iv} - J_{jv} - \\ &\quad J_{kv} + J_{ij} + J_{ik} + J_{jk} + J_{uv} - K_{ij} - K_{ik} - K_{jk} + \frac{5}{4} (\\ &\quad K_{iv} + K_{jv} + K_{kv}) - \frac{1}{4} K_{uv} \end{aligned} \quad (A3.18)$$

$$\begin{aligned} \text{" V} : {}^4\Delta E_{ijk\beta}^{uv} &= \epsilon_u + \epsilon_v - \epsilon_i - \epsilon_j - \epsilon_k - J_{iu} - J_{ju} - J_{ku} - J_{iv} - J_{jv} - \\ &\quad J_{kv} + J_{ij} + J_{ik} + J_{jk} + J_{uv} - K_{ij} - K_{ik} - K_{jk} + \frac{4}{3} (\\ &\quad K_{iu} + K_{ju} + K_{ku}) + \frac{1}{12} (K_{iv} + K_{jv} + K_{kv}) - \frac{1}{4} K_{uv} \end{aligned} \quad (A3.19)$$

$$\begin{aligned} \text{" VI} : {}^4\Delta E_{ijk\gamma}^{uv} &= \epsilon_u + \epsilon_v - \epsilon_i - \epsilon_j - \epsilon_k - J_{iu} - J_{ju} - J_{ku} - J_{iv} - J_{jv} - \\ &\quad J_{kv} + J_{ij} + J_{ik} + J_{jk} + J_{uv} - K_{ij} - K_{uv} + \frac{1}{6} (K_{iu} + \\ &\quad K_{ju} + K_{iv} + K_{jv}) + \frac{2}{3} (K_{ku} + K_{kv}) + \frac{1}{2} (K_{ik} + K_{jk}) \end{aligned} \quad (A3.20)$$

$$\text{" VII} : {}^4\Delta E_{ijk\delta}^{uv} = \epsilon_u + \epsilon_v - \epsilon_i - \epsilon_j - \epsilon_k - J_{iu} - J_{ju} - J_{ku} - J_{iv} - J_{jv} -$$

$$J_{kv} + J_{ij} + J_{ik} + J_{jk} + J_{uv} + K_{ij} - K_{uv} + \frac{1}{2}(K_{iu} + K_{ju} + K_{iv} + K_{jv} - K_{ik} - K_{jk}) \quad (A3.21)$$

Zur Veranschaulichung sind die Besetzungen der zur Ionenberechnung verwendeten Konfigurationen in Fig.A2 dargestellt. A entspricht dabei Typ I(Dublett), B Typ II(Dublett), C den Typen III und IV(Dublett) und Typ I(Quartett), D Typ V(Dublett), E den Typen VI und VII(Dublett) und Typ II(Quartett), F den Typen VIII und IX(Dublett) und Typ III(Quartett), G den Typen X,XI,XII,XIII,XIV(Dublett) und den Typen IV,V,VI,VII(Quartett).

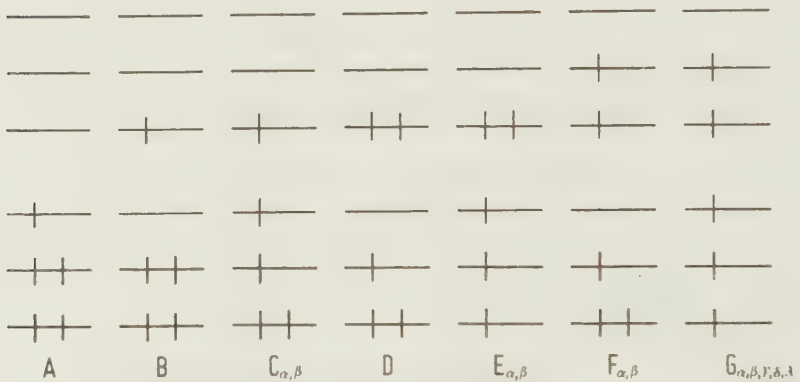


Fig.A2 Zur Berechnung der Ionenenergien benutzte Konfigurationen.

Teil 3b) Nichtdiagonalelemente

Zum Zweck der Berechnung von Matrixelementen wurde ein FORTRAN IV-Programm geschrieben, das die Matrixelemente allgemein und in alphanumerischer Form berechnet. Die mathematische Grundlage des Programms bilden die Gleichungen (2.9)-(2.13) in Abschnitt 2.1. Als Eingabe werden für das Programm nur die

Multiplizität, die Typenbezeichnung der spinrichtigen Konfiguration, sowie die Indices in allgemeiner Form benötigt. Als Ergebnis erhält man die Integrale und Fockmatrixelemente mit Vorfaktoren, wie sie direkt ins CI-Programm eingebaut werden können. Das Programm besteht aus folgenden Hauptteilen:

- 1) Ein Hauptprogramm regelt die Ein- und Ausgabe, enthält die Linearkombinationen der spinrichtigen Konfigurationen, stellt die Grundzustandsdeterminante auf, faßt die Einzelergebnisse zusammen und gliedert das Programm.
- 2) Ein Unterprogramm stellt aus der Grundzustandsdeterminante die benötigten Determinanten in der verlangten Form auf.
- 3) Ein weiteres Unterprogramm berechnet die Wechselwirkungen der einzelnen Determinanten (Untermatrixelemente). Die Ergebnisse werden in das Hauptprogramm übertragen, wo sie aufsummiert werden.

Von diesem Programm wurde auch eine Version erstellt, die zum direkten Einbau in das CI-Programm geeignet ist. Leider wird die Rechenzeit durch dieses Programm so hoch, daß es für Routinerechnungen nicht anwendbar ist. Es kann deshalb nicht auf CI-Programme verzichtet werden, in denen die Matrixelemente direkt programmiert sind (Rechenzeitfaktor 10-20!). Immerhin können aber mit dem allgemeinen Programm die Matrixelemente in den Programmen auf ihre Richtigkeit überprüft werden.

Die folgenden Matrixnichtdiagonalelemente wurden mit diesem Programm berechnet oder überprüft.

Der Übersicht halber werden in der folgenden Aufstellung folgende Abkürzungen benutzt:

- a) für $\langle 2\psi_{iI} | \underline{H} | 2\psi_{jI} \rangle \rightarrow {}^2(I_i, I_j)$.
- b) für die Integrale wird die Kurzschreibweise aus Kap.2.1 beibehalten. Eckige Klammern werden durch runde Klammern ersetzt.
- c) Wechselwirkungen mit gleichen Indices werden zu einer Gleichung zusammengezogen. Die verschiedenen Vorfaktoren können für jede Wechselwirkung den sich anschließenden Tabellen entnommen werden.
- d) d steht für das Kronecker Symbol δ und die F sind Fock-

matrizelemente (Einelektronenanteile).

Wechselwirkungen:

aa) Typ I mit Typ I (Dublett):

$$^2(I_i, I_j) = -F_{ij} \quad (A3.22)$$

ab) Typ I mit Typ II (Dublett):

$$^2(I_i, II_{jj}^u) = d_{ij} F_{iu} - (ij, ju) \quad (A3.23)$$

ac) Typ I mit den Typen III/IV (Dublett):

$$^2(I_i, III-IV_{jk}^u) = f_1(f_2 d_{ij} F_{ku} + f_3 d_{ik} F_{ju} + f_4(ik, ju) + f_5(ij, ku)) \quad (A3.24)$$

$$(I, III) : (\frac{1}{\sqrt{2}}, 1, -2, 2, -1) = f_1 - f_5$$

$$(I, IV) : (-\frac{3}{\sqrt{6}}, 0, 0, 0, 1)$$

ad) Typ I mit Typ V (Dublett):

$$^2(I_i, V_{jkk}^{uu}) = d_{ij}(ku, ku) - d_{ik}(ju, ku) \quad (A3.25)$$

ae) Typ I mit den Typen VI/VII (Dublett):

$$^2(I_i, VI-VII_{jkl}^{uu}) = f_1(f_2 d_{ij}(ku, lu) + f_3 d_{ik}(ju, lu) + f_4 d_{il}(ju, ku)) \quad (A3.26)$$

$$(I, VI) : (\frac{1}{\sqrt{2}}, -1, 2, -1)$$

$$(I, VII) : (-\frac{3}{\sqrt{6}}, -1, 0, 1)$$

af) Typ I mit den Typen VIII/IX (Dublett):

$$^2(I_i, VIII-IX_{jkk}^{uv}) = f_1(d_{ij}(ku, kv) + d_{ik}((ju, kv) + f_2(ku, jv))) \quad (A3.27)$$

$$(I, VIII) : (\frac{1}{\sqrt{2}}, -2)$$

$$(I, IX) : (-\frac{3}{\sqrt{6}}, 0)$$

ag) Typ I mit den Typen X/XI/XII/XIII/XIV (Dublett):

$$^2(I_i, X-XIV_{jkl}^{uv}) = f_1(d_{ij}(f_2(lu, kv) + f_3(lv, ku)) + d_{ik}(f_4(ju, lv) + f_5(lu, jv)) + d_{il}(f_6(ku, jv) + f_7(kv, ju))) \quad (A3.28)$$

$$(I, X) : (\sqrt{2}, 1, -1, 1, -1, 1, -1)$$

$$(I, XI) : (1, -1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$$

$$(I, XII) : (\frac{\sqrt{3}}{2}, 0, 1, -1, 0, 1, -1)$$

$$(I, XIII) : (\frac{\sqrt{3}}{2}, 0, 1, 1, 0, -1, -1)$$

$$(I, XIV) : (1, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

ah) Typ II mit Typ II (Dublett):

$${}^2(II_{ii}^u, II_{jj}^v) = d_{ij}(F_{uv} + (iu, iv) - 2(ii, uv)) + d_{uv}(ij, ij) \quad (A3.29)$$

ai) Typ II mit den Typen III/IV (Dublett):

$${}^2(II_{ii}^u, III-IV_{jk}^v) = f_1(f_2 d_{uv}(d_{ij} + d_{ik})F_{jk} + f_3 d_{uv}(ij, ik) + d_{ij}(f_4(ju, kv) + f_5(jk, uv)) + d_{ik}(f_6(jk, uv) + f_7(ju, kv))) \quad (A3.30)$$

$$(II, III) : (\frac{1}{\sqrt{2}}, 1, -1, 1, 1, 1, -2)$$

$$(II, IV) : (\frac{3}{\sqrt{6}}, -1, 1, 1, -1, 1, 0)$$

aj) Typ II mit Typ V (Dublett):

$${}^2(II_{ii}^u, V_{jkk}^{vv}) = -d_{uv}d_{ik}F_{ju} - d_{uv}d_{ij}(jk, kv) - d_{ik}(jv, uv) + d_{uv}d_{ik}(2(kk, ju) - (jk, ku)) \quad (A3.31)$$

ak) Typ II mit den Typen VI/VII (Dublett):

$${}^2(II_{ii}^u, VI-VII_{jkl}^{vv}) = f_1 d_{uv}(f_2(d_{ij} + d_{il})(jl, ku) + f_3(d_{ij} + d_{ik})(jk, lu) + f_4(d_{ik} + d_{il})(kl, ju)) \quad (A3.32)$$

$$(II, VI) : (\frac{1}{\sqrt{2}}, 2, -1, -1)$$

$$(II, VII) : (\frac{3}{\sqrt{6}}, 0, 1, -1)$$

al) Typ II mit den Typen VIII/IX (Dublett):

$${}^2(II_{ii}^u, VIII-IX_{jkk}^{vw}) = f_1(f_2 d_{ik} d_{uv} F_{jv} + f_3 d_{ik} d_{uv} F_{jw} + d_{ik}(f_4(jv, uw) + f_5(jw, uv)) + f_6 d_{ij} d_{uv}(ik, kw) + f_7 d_{ij} d_{uv}(ik, kv) + d_{ik} d_{uv}(f_8(ii, jw) + f_9(ij, iw)) + d_{ik} d_{uv}(f_{10}(ii, jv) + f_{11}(ij, iv))) \quad (A3.33)$$

$$(II, VIII) : (\frac{1}{\sqrt{2}}, 1, -2, 1, -2, -2, 1, 2, -1, -2, 1)$$

$$(II, IX) : (\frac{3}{\sqrt{6}}, -1, 0, -1, 0, 0, -1, 0, 0, 2, -1)$$

am) Typ II mit den Typen X/XI/XII/XIII/XIV (Dublett):

$${}^2(II_{ii}^u, X-XIV_{jkl}^{vw}) = f_1(f_2 d_{uv}(d_{ij} + d_{ik})(jk, lw) + f_3 d_{uv}$$

$$(d_{ij}+d_{il})(j1,kw)+f_4 d_{uv}(d_{ik}+d_{il})(k1,jw)+f_5 d_{uw}(d_{ij}+d_{ik})(jk,lv)+f_6 d_{uw}(d_{ij}+d_{il})(j1,kv)+f_7 d_{uw}(d_{ik}+d_{il})(k1,jv) \quad (A3.34)$$

$$(II,X) : (0,0,0,0,0,0,0)$$

$$(II,XI) : (1,0,1,-1,0,0,0)$$

$$(II,XII) : (\frac{\sqrt{3}}{2},0,1,-1,0,-2,1)$$

$$(II,XIII) : (\frac{\sqrt{3}}{2},-2,1,1,0,0,0)$$

$$(II,XIV) : (1,-1,\frac{1}{2},\frac{1}{2},2,-1,-1)$$

an) Typen III/IV mit den Typen III/IV (Dublett) und

Typ I mit Typ I (Quartett):

$$2,4(III-IV, I_{ij}^u, III-IV, I_{kl}^v) = f_1(f_2 d_{ik} d_{jl} F_{uv} + f_3 d_{ik} d_{uv} F_{jl} + f_4 d_{jl} d_{uv} F_{ik} + f_5 d_{il} d_{uv} F_{jk} + f_6 d_{jk} d_{uv} F_{il} + d_{ik}(f_7(j1,uv) + f_8(ju,lv)) + d_{jl}(f_9(ik,uv) + f_{10}(iu,kv)) + d_{uv}(f_{11}(ik,j1) + f_{12}(il,jk)) + d_{il}(f_{13}(jk,uv) + f_{14}(ju,kv)) + d_{jk}(f_{15}(il,uv) + f_{16}(iu,lv)) \quad (A3.35)$$

$$(III,III) : (1,0,0,0,0,0,-1,\frac{1}{2},-1,2,1,-\frac{1}{2},\frac{1}{2},-1,\frac{1}{2},-1)$$

$$(III,IV) : (\frac{\sqrt{3}}{2},0,0,0,1,0,0,1,0,0,0,-1,1,0,1,-2)$$

$$(IV,IV) : (1,0,0,0,0,0,-1,\frac{3}{2},-1,0,1,\frac{1}{2},-\frac{1}{2},0,-\frac{1}{2},0)$$

$$(I,I) : (1,1,-1,-1,1,1,-1,0,-1,0,1,-1,1,0,1,0)$$

ao) Typen III/IV mit Typ V (Dublett):

$$2(III-IV, I_{ij}^u, V_{kl}^{vv}) = f_1(f_2 d_{il} d_{jk} d_{uv} F_{lv} + f_3 d_{ik} d_{jl}(lv,uv) + f_4 d_{il} d_{jk}(lv,uv) + f_5 d_{jk} d_{uv}(il,lu) + d_{jl} d_{uv}(f_6(ij,ku) + f_7(ik,ju)) + d_{il} d_{uv}(f_8(jk,lu) + f_9(j1,ku)) + d_{ik} d_{uv} f_{10}(j1,lu)) \quad (A3.36)$$

$$(III,V) : (\frac{1}{\sqrt{2}},-2,1,-2,2,-1,-1,2,-1,-1)$$

$$(IV,V) : (\frac{3}{\sqrt{6}},0,1,0,0,1,-1,0,1,-1)$$

ap) Typen III/IV mit den Typen VI/VII (Dublett) und

Typ I mit Typ II (Quartett):

$$2,^4(III-IV, I_{ij}^u, VI-VII, II_{klm}^{vv}) = f_1(d_{uv}(f_2 d_{ik} d_{jl} F_{mv} + f_3 d_{ik} d_{jm} F_{lv} + f_4 d_{il} d_{jm} F_{kv}) + f_5 d_{ik} d_{jl}(mv, uv) + f_6 d_{ik} d_{jm}(lv, uv) + f_7 d_{il} d_{jm}(kv, uv) + d_{uv} d_{ik}(f_8(jl, mv) + f_9(im, lv)) + d_{uv} d_{il}(f_{10}(jk, mv) + f_{11}(jm, kv)) + d_{uv} d_{im}(f_{12}(jk, lv) + f_{13}(jl, kv)) + d_{uv} d_{jk}(f_{14}(il, mv) + f_{15}(im, lv)) + d_{uv} d_{jl}(f_{16}(ik, mv) + f_{17}(im, kv)) + d_{uv} d_{jm}(f_{18}(ik, lv) + f_{19}(il, kv))) \quad (A3.37)$$

$$(III, VI) : (1, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, 1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$$

$$(III, VII) : (\frac{\sqrt{3}}{2}, 0, -1, -1, 0, -1, -1, 0, 1, 0, 1, -1, 0, -1, -1, 0, 0, 1, 1)$$

$$(IV, VI) : (\frac{\sqrt{3}}{2}, 0, -1, 1, 0, -1, 1, 0, 1, -1, -1, 1, 0, -1, 1, 0, 0, 1, -1)$$

$$(IV, VII) : (1, -1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, -1, 0, 0)$$

$$(I, II) : (1, -1, 1, -1, -1, 1, -1, 1, -1, -1, 1, 1, -1, -1, 1, 1, -1, -1, 1, 1)$$

aq) Typen III/IV mit den Typen VIII/IX (Dublett) und

Typ I mit Typ III (Quartett):

$$2,^4(III-IV, I_{ij}^u, VIII-IX, III_{kl}^{vw}) = f_1(f_2 d_{uv} d_{ik} d_{jl} F_{lw} + f_3 d_{uv} d_{ik} d_{jl} F_{lv} + f_4 d_{uv} d_{il} d_{jk} F_{lw} + f_5 d_{uv} d_{il} d_{jk} F_{lv} + d_{ik} d_{jl}(f_6(lv, uw) + f_7(lw, uv)) + d_{il} d_{jk}(f_8(lv, uw) + f_9(lw, uv)) + d_{uv} d_{ik} f_{10}(jl, lw) + d_{uv} d_{ik} f_{11}(jl, lv) + d_{uv} d_{jl}(f_{12}(ik, lw) + f_{13}(il, kw)) + d_{uv} d_{jl}(f_{14}(ik, lv) + f_{15}(il, kv)) + d_{uv} d_{il}(f_{16}(jk, lw) + f_{17}(jl, kw)) + d_{uv} d_{il}(f_{18}(jk, lv) + f_{19}(jl, kv)) + d_{uv} d_{jk} f_{20}(il, lw) + d_{uv} d_{jk} f_{21}(il, lv)) \quad (A3.38)$$

$$(III, VIII): (1, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, -1, -1,$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\
 (\text{III}, \text{IX}) & : (\frac{\sqrt{3}}{2}, 1, 0, -1, -1, 0, 1, -1, -1, -1, 0, -1, 0, 0, -1, \\
 & 1, 0, 1, -1, 1, 1) \\
 (\text{IV}, \text{VIII}) & : (\frac{\sqrt{3}}{2}, 1, 0, 1, -1, 0, 1, -1, 1, -1, 0, -1, 2, 0, -1, \\
 & -1, 2, 1, -1, -1, 1) \\
 (\text{IV}, \text{IX}) & : (1, \frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2}, 0, -1, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \\
 & 0, -\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) \\
 (\text{I}, \text{III}) & : (1, -1, 1, 1, -1, 1, -1, -1, 1, 1, -1, 1, 0, -1, 0, \\
 & -1, 0, 1, 0, -1, 1)
 \end{aligned}$$

ar) Typen III/IV mit den Typen X/XI/XII/XIII/XIV (Dublett)
und Typ I mit den Typen IV/V/VI/VII (Quartett):

$$\begin{aligned}
 2, 4 (\text{III-IV}, I_{ij}^u, \text{X-XIV}, \text{IV-VII}_{klm}^{vw}) &= f_1(f_2 d_{uv} d_{ik} d_{jl} F_{mw} \\
 &+ f_3 d_{uw} d_{ik} d_{jl} F_{mv} + f_4 d_{uv} d_{ik} d_{jm} F_{lw} + f_5 d_{uw} d_{ik} d_{jm} F_{lv} + f_6 d_{uv} \\
 &d_{il} d_{jm} F_{kw} + f_7 d_{uw} d_{il} d_{jm} F_{kv} + d_{ik} d_{jl} (f_8(mw, uv) + f_9(mv, uw) \\
 &+ d_{ik} d_{jm} (f_{10}(lw, uv) + f_{11}(lv, uw)) + d_{il} d_{jm} (f_{12}(kw, uv) + \\
 &f_{13}(kv, uw)) + d_{ik} d_{uv} (f_{14}(jl, mw) + f_{15}(jm, lw)) + d_{ik} d_{uw} (\\
 &f_{16}(jm, lv) + f_{17}(jl, mv)) + d_{il} d_{uv} (f_{18}(jm, kw) + f_{19}(jk, mw) \\
 &+ d_{il} d_{uw} (f_{20}(jm, kv) + f_{21}(jk, mv)) + d_{im} d_{uv} (f_{22}(jk, lw) \\
 &+ f_{23}(jl, kw)) + d_{im} d_{uw} (f_{24}(jk, lv) + f_{25}(jl, kv)) + d_{jk} d_{uv} \\
 &(f_{26}(im, lw) + f_{27}(il, mw)) + d_{jk} d_{uw} (f_{28}(il, mv) + f_{29} \\
 &(im, lv)) + d_{jl} d_{uv} (f_{30}(ik, mw) + f_{31}(im, kw)) + d_{jl} d_{uv} (f_{32} \\
 &(ik, mv) + f_{33}(im, kv)) + d_{jm} d_{uv} (f_{34}(il, kw) + f_{35}(ik, lw)) \\
 &+ d_{jm} d_{uw} (f_{36}(il, kv) + f_{37}(ik, lv))) \quad (\text{A3.39})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\text{III}, \text{X}) & : (1, -1, 1, 1, -1, -1, 1, -1, 1, 1, -1, -1, 1, 1, -1, \\
 & 1, -1, 1, -1, -1, 1, 1, -1, -1, 1, 1, -1, 1, 1, -1, 1, \\
 & -1, -1, 1, 1, -1, -1, 1) \\
 (\text{III}, \text{XI}) & : (\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \\
 & \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -1, -1, 1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2}, \\
 & \frac{1}{2}, 1, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})
 \end{aligned}$$

$$(III, XII) : (\sqrt{\frac{6}{4}}, 1, 0, 1, -1, -1, 1, 1, 0, 1, -1, 1, -1, -1, -1, \\ 1, 0, 1, 1, -1, 0, 0, 0, 1, -1, 0, 1, 0, 1, -1, 0, 0, \\ -1, 1, -1, -1, 1)$$

$$(III, XIII) : (\sqrt{\frac{6}{4}}, -1, 0, 1, 1, 1, 1, -1, 0, 1, 1, 1, 1, 1, -1, 0, \\ -1, -1, 1, -1, 0, 0, 0, 1, 1, 0, 1, 0, 1, 1, 0, 0, 1, \\ -1, -1, -1, -1)$$

$$(III, XIV) : (\frac{1}{2\sqrt{2}}, -1, 1, -1, -1, -1, -1, -1, 2, -1, 1, -1, -1, \\ 1, 1, 1, -2, 1, 1, 1, -2, -1, -1, 1, 1, -2, 1, -2, \\ 1, 1, -2, 1, -2, 1, 1, 1, 1)$$

$$(IV, X) : (\frac{1}{\sqrt{3}}, -1, 1, 1, -1, -1, 1, -1, 1, 1, -1, -1, 1, 1, -1, \\ 1, -1, 1, -1, 1, -1, 1, -1, -1, 1, 1, -1, 1, -1, 1, \\ -1, -1, 1, 1, -1, -1, 1)$$

$$(IV, XI) : (\frac{1}{2\sqrt{6}}, -1, -2, -5, -1, 5, 1, -1, -2, -5, -1, 5, 1, 1, \\ 5, 1, 2, -5, -1, -1, -2, 4, -4, -1, 1, 3, -1, -2, -1, \\ 1, -4, 2, 1, -5, 5, -1, 1)$$

$$(IV, XII) : (\frac{1}{2\sqrt{2}}, 1, 0, -1, 3, 1, -3, 1, 0, -1, 3, 1, -3, -1, 1, \\ -3, 0, -1, 1, 3, 0, 2, -2, -3, 3, 2, -1, 0, -3, -1, \\ -2, 0, 3, -1, 1, 3, -3)$$

$$(IV, XIII) : (\frac{1}{2\sqrt{2}}, 3, 0, -1, 1, -1, 1, 3, 0, -1, 1, -1, 1, -3, 1, \\ -1, 0, 1, -3, -1, 0, 2, 2, 1, 1, 2, -3, 0, 1, -3, 2, \\ 0, 1, 1, 1, -1, -1)$$

$$(IV, XIV) : (\sqrt{\frac{6}{4}}, 1, -2, -1, 1, -1, 1, 1, -2, -1, 1, -1, 1, -1, 1, \\ -1, 2, 1, -1, -1, 2, 0, 0, -1, -1, 0, -1, 2, -1, -1, 0, \\ 2, -1, 1, 1, -1, -1)$$

$$(I, IV) : (\frac{\sqrt{5}}{2}, -1, 0, 1, 0, -1, 0, -1, 0, 1, 0, -1, 0, 1, -1, 0, \\ 0, 1, -1, 0, 0, 1, -1, 0, 0, 1, -1, 0, 0, 1, -1, 0, 0, \\ 1, -1, 0, 0)$$

$$(I, V) : (\frac{1}{2\sqrt{3}}, 1, -4, -1, 4, 1, -4, 1, -4, -1, 4, 1, -4, -1, .$$

$$\begin{aligned}
 & 1, -4, 4, -1, 1, 4, -4, -1, 1, 4, -4, -1, 1, -4, \\
 & 4, -1, 1, 4, -4, -1, 1, 4, -4) \\
 (I, VI) & : \left(\frac{1}{\sqrt{6}}, -2, 2, -1, 1, 1, -1, -1, 1, -1, 1, 1, -1, 1, 2, -1, \right. \\
 & \quad \left. -2, -1, -2, 1, 2, -1, 1, 1, -1, -1, -2, 2, 1, 2, 1, -2, \right. \\
 & \quad \left. 1, -1, 1, 1, -1 \right) \\
 (I, VII) & : \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0, 1, -1, 1, -1, 0, 0, 1, -1, 1, -1, 0, -1, 1, 0, \right. \\
 & \quad \left. -1, 0, 1, 0, 1, 1, -1, -1, 1, 0, 0, -1, 0, 1, 0, -1, \right. \\
 & \quad \left. -1, -1, 1, 1 \right)
 \end{aligned}$$

as) Typ V mit Typ V (Dublett):

$$\begin{aligned}
 {}^2(V_{ijj}^{uu}, V_{kl1}^{vv}) &= d_{il} d_{jk} d_{uv} F_{jl} - d_{jl} d_{uv} F_{ik} + d_{ik} d_{jl} (uv, uv) \\
 &+ d_{ik} d_{uv} (jl, jl) - d_{jk} d_{uv} (il, jl) - d_{il} d_{uv} (jk, jl) + d_{il} d_{jk} d_{uv} \\
 &(2(ij, uu) - (iu, ju) - (jj, ij)) + d_{jl} d_{uv} (2(ik, jj) - (ij, jk) - \\
 &2(ik, uu) + (iu, ku)) \quad (A3.40)
 \end{aligned}$$

at) Typ V mit den Typen VI/VII (Dublett):

$$\begin{aligned}
 {}^2(V_{ijj}^{uu}, VI-VII_{klm}^{vv}) &= f_1 d_{uv} (f_2 d_{ik} d_{jl} F_{jm} + f_3 d_{ik} d_{jm} F_{jl} + \\
 &f_4 d_{il} d_{jm} F_{jk} + f_5 d_{il} d_{jk} F_{jm} + f_6 d_{im} d_{jk} F_{jl} + f_7 d_{im} d_{jl} F_{jk} + f_8 \\
 &d_{ik} (jl, jm) + f_9 d_{il} (jk, jm) + f_{10} d_{im} (jk, jl) + d_{jk} (f_{11} (il, jm) \\
 &+ f_{12} (jl, im)) + d_{jl} (f_{13} (ik, jm) + f_{14} (im, jk)) + d_{jm} (f_{15} (il, \\
 &jk) + f_{16} (ik, jl)) + d_{ik} d_{jl} (f_{17} (jm, uu) + f_{18} (ju, mu)) + d_{ik} \\
 &d_{jm} (f_{19} (jl, uu) + f_{20} (ju, lu)) + d_{il} d_{jm} (f_{21} (jk, uu) + f_{22} (ju, \\
 &ku)) + d_{il} d_{jk} (f_{23} (jm, uu) + f_{24} (ju, mu)) + d_{im} d_{jk} (f_{25} (jl, uu) \\
 &+ f_{26} (ju, lu)) + d_{im} d_{jl} (f_{27} (jk, uu) + f_{28} (ju, ku))) \quad (A3.41) \\
 (V, VI) & : \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, 1, 1, -2, -2, 1, 1, -1, 2, -1, 2, -1, -1, -1, 2, -1, \right. \\
 & \quad \left. 2, -1, 2, -1, 4, -2, 4, -2, 2, -1, 2, -1 \right) \\
 (V, VII) & : \left(\frac{3}{\sqrt{6}}, 1, 1, 0, 0, -1, -1, -1, 0, 1, 0, 1, -1, 1, 0, -1, 2, \right. \\
 & \quad \left. -1, 2, -1, 0, 0, 0, 0, -1, 2, -1, 2 \right)
 \end{aligned}$$

au) Typ V mit den Typen VIII/IX (Dublett):

$${}^2(V_{ijj}^{uu}, VIII-IX_{kl1}^{vw}) = f_1 (f_2 d_{ik} d_{jl} d_{uv} F_{uw} + f_3 d_{ik} d_{jl} d_{uw} F_{uv} +$$

$$\begin{aligned}
 & f_4 d_{ik} d_{jl} (uv, uw) + d_{jl} d_{uv} (f_5(iu, kw) + f_6(ik, uw)) + d_{jl} d_{uw} \\
 & (f_7(ik, uv) + f_8(iu, kv)) + d_{il} d_{jk} d_{uv} (f_9(jl, uw) + f_{10}(ju, lw) \\
 &) + d_{il} d_{jk} d_{uw} (f_{11}(jl, uv) + f_{12}(ju, lv)) \quad (A3.42) \\
 (V, VIII) & : \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, 1, 1, 1, 2, -1, -1, 1, 1, -1, 1, -2 \right) \\
 (V, IX) & : \left(\frac{3}{\sqrt{6}}, 1, 1, 1, 0, -1, -1, 1, 1, -1, 1, 0 \right)
 \end{aligned}$$

av) Typ V mit den Typen X/XI/XII/XIII/XIV (Dublett):

$$\begin{aligned}
 & {}^2(V_{ijj}^{uu}, X-XIV_{klm}^{vw}) = f_1(d_{ik} d_{jl} d_{uv} (f_2(jm, uw) + f_3(ju, mw)) \\
 & + d_{ik} d_{jl} d_{uw} (f_4(jm, uv) + f_5(ju, mv)) + d_{ik} d_{jm} d_{uv} (f_6(jl, uw) \\
 & + f_7(ju, lw)) + d_{ik} d_{jm} d_{uw} (f_8(jl, uv) + f_9(ju, lv)) + d_{il} d_{jm} d_{uv} \\
 & (f_{10}(jk, uw) + f_{11}(ju, kw)) + d_{il} d_{jm} d_{uw} (f_{12}(jk, uv) + f_{13}(ju, \\
 & kv)) + d_{il} d_{jk} d_{uv} (f_{14}(jm, uw) + f_{15}(ju, mw)) + d_{il} d_{jk} d_{uw} (f_{16} \\
 & (jm, uv) + f_{17}(ju, mv)) + d_{im} d_{jk} d_{uv} (f_{18}(jl, uw) + f_{19}(ju, lw)) \\
 & + d_{im} d_{jk} d_{uw} (f_{20}(jl, uv) + f_{21}(ju, lv)) + d_{im} d_{jl} d_{uv} (f_{22}(jk, \\
 & uw) + f_{23}(ju, kw)) + d_{im} d_{jl} d_{uw} (f_{24}(jk, uv) + f_{25}(ju, kv))) \quad (A3.43) \\
 (V, X) & : (\sqrt{2}, 0, 1, 0, -1, 0, -1, 0, 1, 0, 1, 0, -1, 0, -1, 0, 1, \\
 & 0, 1, 0, -1, 0, -1, 0, 1) \\
 (V, XI) & : (1, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, -1, \frac{3}{2}, -1, 1, -1, -\frac{3}{2}, 1, -\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, \\
 & 1, 0, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}) \\
 (V, XII) & : (\frac{\sqrt{3}}{2}, -1, 1, -1, 0, -1, 0, -1, 1, 1, 0, 1, -1, 1, -1, 1, 0, \\
 & 0, -1, 0, 1, 0, 1, 0, -1) \\
 (V, XIII) & : (\frac{\sqrt{5}}{2}, -1, 1, -1, 0, -1, 0, -1, 1, -1, 0, -1, 1, -1, 1, -1, \\
 & 0, 2, -1, 2, -1, 2, -1, 2, -1) \\
 (V, XIV) & : (1, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1, -1, \\
 & \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2})
 \end{aligned}$$

aw) Typen VI/VII mit den Typen VI/VII (Dublett) und

Typ II mit Typ II (Quartett):

$$\begin{aligned}
 & {}^{2,4}(VI-VII, II_{ijk}^{uu}, VI-VII, II_{lmn}^{vv}) = f_1(f_2 d_{il} d_{jm} d_{kn} (uv, uv) \\
 & + d_{uv} (f_3 d_{il} d_{jm} F_{kn} + f_4 d_{il} d_{kn} F_{jm} + f_5 d_{il} d_{jn} F_{km} + f_6 d_{il} d_{km} F_{jn} \\
 & + f_7 d_{im} d_{jn} F_{kl} + f_8 d_{jl} d_{km} F_{in} + f_9 d_{im} d_{kn} F_{jl} + f_{10} d_{jl} d_{kn} F_{im} +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & f_{11}d_{jm}d_{kn}f_{1l} + d_{il}(f_{12}(jm, kn) + f_{13}(jn, km)) + d_{im}(f_{14}(jl, kn) \\
 & + f_{15}(jn, kl)) + d_{in}(f_{16}(jl, km) + f_{17}(jm, kl)) + d_{jl}(f_{18}(im, kn) \\
 & + f_{19}(in, km)) + d_{jm}(f_{20}(il, kn) + f_{21}(in, kl)) + d_{jn}(f_{22}(il, km) \\
 & + f_{23}(im, kl)) + d_{kl}(f_{24}(im, jn) + f_{25}(in, jm)) + d_{km}(f_{26}(il, jn) \\
 & + f_{27}(in, jl)) + d_{kn}(f_{28}(il, jm) + f_{29}(im, jl)) + d_{il}d_{jm}(f_{30} \\
 & (kn, uu) + f_{31}(ku, nu)) + d_{il}d_{kn}(f_{32}(jm, uu) + f_{33}(ju, mu)) + \\
 & d_{il}d_{jn}(f_{34}(km, uu) + f_{35}(ku, mu)) + d_{il}d_{km}(f_{36}(jn, uu) + f_{37} \\
 & (ju, nu)) + d_{im}d_{jn}(f_{38}(kl, uu) + f_{39}(ku, lu)) + d_{jl}d_{km}(f_{40}(in, \\
 & uu) + f_{41}(iu, nu)) + d_{im}d_{kn}(f_{42}(jl, uu) + f_{43}(ju, lu)) + d_{jl}d_{kn} \\
 & (f_{44}(im, uu) + f_{45}(iu, mu)) + d_{jm}d_{kn}(f_{46}(il, uu) + f_{47}(iu, lu) \\
 &))) \quad (A3.44)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VI, VI) : & (1, 1, -1, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1, 1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \\
 & 1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, 1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, -2, 1, \\
 & -2, 1, 1, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, -2, 1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VI, VII) : & (\frac{\sqrt{3}}{2}, 0, 0, 0, -1, -1, -1, 1, 1, 1, 0, 0, 1, -1, 1, -1, 0, \\
 & -1, 1, 0, 0, 1, 1, 1, 0, 1, -1, 0, -1, 0, 0, 0, 0, -2, 1, \\
 & -2, 1, -2, 1, 2, -1, 2, -1, 2, -1, 0, 0)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VII, VII) : & (1, 1, -1, -1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -1, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \\
 & -\frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, -1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, -2, 1, \\
 & -2, 1, -1, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 1, -1, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, -2, 1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (II, II) : & (1, 1, -1, -1, 1, 1, -1, -1, 1, 1, -1, 1, -1, -1, 1, 1, \\
 & -1, -1, 1, 1, -1, -1, 1, 1, -1, -1, 1, 1, -1, -2, 1, -2, \\
 & 1, 2, -1, 2, -1, -2, 1, -2, 1, 2, -1, 2, -1, -2, 1)
 \end{aligned}$$

ax) Typen VI/VII mit den Typen VIII/IX (Dublett) und

Typ II mit Typ III (Quartett):

$$\begin{aligned}
 2,4(VI-VII, II_{ijk}^{uu}, VIII-IX, III_{lmn}^{vw}) = & f_1(d_{il}d_{jm}d_{uv}(f_2(km, \\
 & uw) + f_3(ku, mw)) + d_{il}d_{jm}d_{uw}(f_4(km, uv) + f_5(ku, mv)) + d_{im}d_{jl} \\
 & d_{uv}(f_6(km, uw) + f_7(ku, mw)) + d_{im}d_{jl}d_{uw}(f_8(km, uv) + f_9(ku, mv))
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &)+d_{il}d_{km}d_{uv}(f_{10}(jm, uw)+f_{11}(ju, mw))+d_{il}d_{km}d_{uw}(f_{12}(jm, \\
 &uv)+f_{13}(ju, mv))+d_{im}d_{kl}d_{uv}(f_{14}(jm, uw)+f_{15}(ju, mw))+d_{im} \\
 &d_{kl}d_{uw}(f_{16}(jm, uv)+f_{17}(ju, mv))+d_{jl}d_{km}d_{uv}(f_{18}(im, uw)+ \\
 &f_{19}(iu, mw))+d_{jl}d_{km}d_{uw}(f_{20}(im, uv)+f_{21}(iu, mv))+d_{jm}d_{kl} \\
 &d_{uv}(f_{22}(im, uw)+f_{23}(iu, mw))+d_{jm}d_{kl}d_{uw}(f_{24}(im, uv)+f_{25} \\
 &(iu, mv))) \quad (A3.45)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VI, VIII) : & \left(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1, -1, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, \right. \\
 & \left. \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1\right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VI, IX) : & \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, 1, -1, 1, 0, -2, 1, -2, 1, 1, 0, 1, -1, 1, 0, 1, -1, \right. \\
 & \left. -2, 1, -2, 1, 1, -1, 1, 0\right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VII, VIII) : & \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, 1, -1, 1, 0, 0, -1, 0, 1, 1, 0, 1, -1, -1, 0, -1, \right. \\
 & \left. 1, 0, 1, 0, -1, -1, 1, -1, 1\right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VII, IX) : & \left(1, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, -1, 0, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, -1, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, 1, -\frac{3}{2}, \right. \\
 & \left. \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, 1\right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (II, III) : & (1, 0, 1, 0, -1, 0, -1, 0, 1, 0, -1, 0, 1, 0, 1, 0, -1, 0, \\
 & 1, 0, -1, 0, -1, 0, 1)
 \end{aligned}$$

ay) Typen VI/VII mit den Typen X/XI/XII/XIII/XIV (Dublett)
und Typ II mit den Typen IV/V/VI/VII (Quartett):

$$\begin{aligned}
 2,^4(VI-VII, II_{ijk}^{uu}, X-XIV, IV-VII_{lmn}^{vw}) = & f_1(f_2d_{il}d_{jm}d_{kn}(\\
 & d_{uv}F_{uw}+d_{uw}F_{uv})+f_3d_{il}d_{jm}d_{kn}(uv, uw)+d_{il}d_{jm}d_{uv}(f_4(kn, uw) \\
 & +f_5(ku, nw))+d_{il}d_{jm}d_{uw}(f_6(kn, uv)+f_7(ku, nv))+d_{il}d_{jn}d_{uv} \\
 & (f_8(km, uw)+f_9(ku, mw))+d_{il}d_{jn}d_{uw}(f_{10}(km, uv)+f_{11}(ku, mv) \\
 &)+d_{il}d_{km}d_{uv}(f_{12}(jn, uw)+f_{13}(ju, nw))+d_{il}d_{km}d_{uw}(f_{14}(jn, \\
 & uv)+f_{15}(ju, nv))+d_{il}d_{kn}d_{uv}(f_{16}(jm, uw)+f_{17}(ju, mw))+d_{il} \\
 & d_{kn}d_{uw}(f_{18}(jm, uv)+f_{19}(ju, mv))+d_{im}d_{jn}d_{uv}(f_{20}(kl, uw)+ \\
 & f_{21}(ku, lw))+d_{im}d_{jn}d_{uw}(f_{22}(kl, uv)+f_{23}(ku, lv))+d_{jl}d_{km} \\
 & d_{uv}(f_{24}(kl, uw)+f_{25}(ku, lw))+d_{jl}d_{km}d_{uw}(f_{26}(kl, uv)+f_{27} \\
 & (ku, lv))+d_{im}d_{kn}d_{uv}(f_{28}(jl, uw)+f_{29}(ju, lw))+d_{im}d_{kn}d_{uw}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & (f_{30}(j1,uv)+f_{31}(ju,lv))+d_{j1}d_{kn}d_{uv}(f_{32}(im,uw)+f_{33}(iu, \\
 & mw))+d_{j1}d_{kn}d_{uw}(f_{34}(im,uv)+f_{35}(iu,mv))+d_{jm}d_{kn}d_{uv}(f_{36} \\
 & (il,uw)+f_{37}(iu,lw))+d_{jm}d_{kn}d_{uw}(f_{38}(il,uv)+f_{39}(iu,lv) \\
 &)) \quad (A3.46)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VI,X) \quad : \quad & (1,0,0,0,1,0,-1,0,-1,0,1,0,0,0,0,0,0,0, \\
 & 0,0,1,0,-1,0,-1,0,1,0,0,0,0,0,1,0,-1,0, \\
 & -1,0,1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VI,XI) \quad : \quad & (\frac{1}{\sqrt{2}},\frac{3}{2},\frac{3}{2},-\frac{3}{2},\frac{1}{2},-\frac{3}{2},1,0,-\frac{1}{2},0,\frac{1}{2},0,0,0,0,-\frac{3}{2}, \\
 & \frac{3}{2},-\frac{3}{2},0,0,\frac{1}{2},0,-\frac{1}{2},\frac{3}{2},-\frac{1}{2},\frac{3}{2},-1,\frac{3}{2},-\frac{3}{2},\frac{3}{2},0,\frac{3}{2}, \\
 & -1,\frac{3}{2},-\frac{1}{2},-\frac{3}{2},1,-\frac{3}{2},\frac{1}{2})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VI,XII) \quad : \quad & (\frac{\sqrt{6}}{4},-1,-1,1,-1,1,0,0,-1,0,1,0,0,0,0,1, \\
 & 1,1,-2,0,1,0,-1,-1,1,-1,0,-1,-1,-1,2, \\
 & -1,0,-1,1,1,0,1,-1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VI,XIII) \quad : \quad & (\frac{\sqrt{6}}{4},1,1,-1,1,-1,0,2,-1,2,-1,2,-2,2,0,-1, \\
 & 1,-1,0,2,-1,2,-1,-1,1,-1,0,-1,1,-1,0, \\
 & -1,0,-1,1,-1,0,-1,1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VI,XIV) \quad : \quad & (\frac{1}{2\sqrt{2}},-1,-1,1,1,1,-2,-2,1,-2,1,-2,-2,-2, \\
 & 4,1,1,1,-2,-2,1,-2,1,1,1,1,-2,1,1,1,-2, \\
 & 1,-2,1,1,1,-2,1,1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VII,X) \quad : \quad & (\frac{1}{\sqrt{3}},0,0,0,1,0,-1,0,-1,0,1,0,2,0,-2,0,-2, \\
 & 0,2,0,1,0,-1,0,1,0,-1,0,2,0,-2,0,-1,0,1, \\
 & 0,1,0,-1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VII,XI) \quad : \quad & (\frac{1}{\sqrt{6}},\frac{3}{2},\frac{3}{2},-\frac{3}{2},\frac{1}{2},-\frac{3}{2},1,-3,\frac{5}{2},-3,\frac{1}{2},-3,1,-3,2, \\
 & -\frac{3}{2},\frac{1}{2},-\frac{3}{2},1,3,-\frac{5}{2},3,-\frac{1}{2},-\frac{3}{2},\frac{1}{2},-\frac{3}{2},1,\frac{3}{2},-\frac{1}{2},\frac{3}{2}, \\
 & -1,\frac{3}{2},-2,\frac{3}{2},\frac{1}{2},-\frac{3}{2},2,-\frac{3}{2},\frac{1}{2})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VII,XII) \quad : \quad & (\frac{1}{2\sqrt{2}},-1,-1,1,-1,1,0,2,1,2,-3,2,-2,2,0,1, \\
 & -1,1,0,-2,-1,-2,3,1,-1,1,0,-1,1,-1,0, \\
 & -1,-2,-1,3,1,2,1,-3)
 \end{aligned}$$

$$(VII,XIII) : (\frac{1}{2\sqrt{2}},-3,-3,3,-3,3,0,0,1,0,-1,0,0,0,0,3,$$

- 1,3,-2,0,1,0,-1,-3,3,-3,0,3,-1,3,-2,3,
-2,3,-1,3,-2,3,-1)
- (VII,XIV) : $(\frac{\sqrt{6}}{4}, 1, 1, -1, -1, -1, 2, 0, 1, 0, -1, 0, 0, 0, 0, -1,$
 $1, -1, 0, 0, 1, 0, -1, 1, 1, 1, -2, -1, 1, -1, 0, -1,$
 $0, -1, 0, -1, 1, -1, 0, -1, 1)$
- (II,IV) : $(\frac{\sqrt{5}}{2}, 1, 1, -1, 1, -1, 0, 1, -1, 1, 0, 1, -1, 1, 0, -1,$
 $1, -1, 0, -1, 1, -1, 0, -1, 1, -1, 0, 1, -1, 1, 0, 1,$
 $-1, 1, 0, -1, 1, -1, 0)$
- (II,V) : $(\frac{1}{2\sqrt{3}}, 3, 3, -3, 1, -3, 4, 3, 1, 3, -4, 3, 1, 3, -4, -3,$
 $1, -3, 4, -3, -1, -3, 4, -3, -1, -3, 4, 3, 1, 3, -4,$
 $3, 1, 3, -4, -3, 1, -3, 4)$
- (II,VI) : $(\frac{1}{\sqrt{6}}, 0, 0, 0, 2, 0, -2, 0, 1, 0, -1, 0, -2, 0, 2, 0, -1,$
 $0, 1, 0, -1, 0, 1, 0, 2, 0, -2, 0, 1, 0, -1, 0, 1, 0, -1,$
 $0, -1, 0, 1)$
- (II,VII) : $(\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, -1, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0,$
 $-1, 0, -1, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, -1, 0, -1, 0, 1,$
 $0, -1, 0, 1)$

az) Typen VIII/IX mit den Typen VIII/IX (Dublett) und
Typ III mit Typ III (Quartett):

$$2,4(VIII-IX, III_{ijj}^{uv}, VIII-IX, III_{kl1}^{wx}) = f_1(d_{ik}d_{j1}(f_2d_{uw}F_{vx}$$

 $+f_3d_{ux}F_{vw}+f_4d_{vw}F_{ux}+f_5d_{vx}F_{uw})+d_{uw}d_{vx}(f_6d_{j1}F_{ik}+f_7d_{il}d_{j1}$
 $F_{j1})+d_{ik}d_{j1}(f_8(uw,vx)+f_9(ux,vw))+d_{j1}d_{uw}(f_{10}(ik,vx)+$
 $f_{11}(iv,kx))+d_{j1}d_{ux}(f_{12}(ik,vw)+f_{13}(iv,kw))+d_{j1}d_{vw}(f_{14}$
 $(ik,ux)+f_{15}(iu,kx))+d_{j1}d_{vx}(f_{16}(ik,uw)+f_{17}(iu,xw))+$
 $+f_{18}d_{ik}d_{uw}d_{vx}(j1,j1)+d_{il}d_{jk}d_{uw}(f_{19}(j1,vx)+f_{20}(jv,lx))$
 $+d_{il}d_{jk}d_{ux}(f_{21}(j1,vw)+f_{22}(jv,lw))+d_{il}d_{jk}d_{vw}(f_{23}(j1,$
 $ux)+f_{24}(ju,lx))+d_{il}d_{jk}d_{vx}(f_{25}(j1,uw)+f_{26}(ju,lw))+d_{j1}$
 $d_{uw}d_{vx}f_{27}(jk,j1)+d_{jk}d_{uw}d_{vx}f_{28}(il,j1)+d_{j1}d_{uw}d_{vx}(f_{29}$

$$(ik,jl)+f_{30}(il,jk))+d_{ik}d_{jl}d_{uw}(f_{31}(jj,vx)+f_{32}(jv,jx)) \\ +d_{ik}d_{jl}d_{ux}(f_{33}(jj,vw)+f_{34}(jv,jw))+d_{ik}d_{jl}d_{vw}(f_{35}(jj,ux) \\ +f_{36}(ju,jx))+d_{ik}d_{jl}d_{vx}(f_{37}(jj,uw)+f_{38}(ju,jw)) \quad (A3.47)$$

$$(VIII,VIII): (1,1,-\frac{1}{2},-\frac{1}{2},1,-1,1,1,-\frac{1}{2},-1,2,\frac{1}{2},-1,\frac{1}{2},-1, \\ -1,\frac{1}{2},1,1,1,-\frac{1}{2},-\frac{1}{2},-\frac{1}{2},-\frac{1}{2},1,-\frac{1}{2},-1,-1,2,-1, \\ -2,1,1,-\frac{1}{2},1,-\frac{1}{2},-2,1)$$

$$(VIII,IX) : (\frac{\sqrt{3}}{2},0,1,1,0,0,0,0,1,0,0,-1,2,-1,0,0,-1, \\ 0,0,0,1,1,1,-1,0,-1,0,0,0,0,0,-2,1, \\ -2,1,0,0)$$

$$(IX,IX) : (1,1,\frac{1}{2},\frac{1}{2},1,-1,1,1,\frac{1}{2},-1,0,-\frac{1}{2},0,-\frac{1}{2},0,-1, \\ \frac{3}{2},1,1,-1,\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2},1,\frac{1}{2},-1,-1,2,-1,-2, \\ 1,-1,\frac{1}{2},-1,\frac{1}{2},-2,1)$$

$$(III,III) : (1,1,-1,-1,1,-1,1,1,-1,-1,0,1,0,1,0,-1, \\ 0,1,1,-1,-1,1,-1,1,1,-1,-1,-1,2,-1,-2, \\ 1,2,-1,2,-1,-2,1)$$

ba) Typen VIII/IX mit den Typen X/XI/XII/XIII/XIV (Dublett)

und Typ III mit den Typen IV/V/VI/VII (Quartett):

$$2,4(VIII-IX,III_{ijj}^{uv},X-XIV,IV-VII_{klm}^{wx}) = f_1(d_{uw}d_{vx}(f_2d_{ik} \\ d_{jl}F_{jm}+f_3d_{ik}d_{jm}F_{jl}+f_4d_{il}d_{jm}F_{jk}+f_5d_{il}d_{jk}F_{jm}+f_6d_{im}d_{jk} \\ F_{jl}+f_7d_{im}d_{jl}F_{jk}))+d_{ik}d_{jl}d_{uw}(f_8(jm,vx)+f_9(jv,mx))+d_{ik} \\ d_{jl}d_{ux}(f_{10}(jm,vw)+f_{11}(jv,mw))+d_{ik}d_{jl}d_{vw}(f_{12}(jm,ux) \\ +f_{13}(ju,mx))+d_{ik}d_{jl}d_{vx}(f_{14}(jm,uw)+f_{15}(ju,mw))+d_{ik}d_{jm} \\ d_{uw}(f_{16}(jl,vx)+f_{17}(jv,lx))+d_{ik}d_{jm}d_{ux}(f_{18}(jl,vw)+f_{19} \\ (jv,lw))+d_{ik}d_{jm}d_{vw}(f_{20}(jl,ux)+f_{21}(ju,lx))+d_{ik}d_{jm}d_{vx} \\ (f_{22}(jl,uw)+f_{23}(ju,lw))+d_{il}d_{jm}d_{uw}(f_{24}(jk,vx)+f_{25}(jv, \\ kx))+d_{il}d_{jm}d_{ux}(f_{26}(jk,vw)+f_{27}(jv,kw))+d_{il}d_{jm}d_{vw}(f_{28} \\ (jk,ux)+f_{29}(ju,kx))+d_{il}d_{jm}d_{vx}(f_{30}(jk,uw)+f_{31}(ju,kw)) \\ +d_{il}d_{jk}d_{uw}(f_{32}(jm,vx)+f_{33}(jv,mx))+d_{il}d_{jk}d_{ux}(f_{34}(jm, \\ vw)+f_{35}(jv,mw))+d_{il}d_{jk}d_{vw}(f_{36}(jm,ux)+f_{37}(ju,mx))+d_{il}$$

$$\begin{aligned}
 & d_{jk} d_{vx} (f_{38}(jm, uw) + f_{39}(ju, mw)) + d_{im} d_{jk} d_{uw} (f_{40}(jl, vx) + \\
 & f_{41}(jv, lx)) + d_{im} d_{jk} d_{ux} (f_{42}(jl, vw) + f_{43}(jv, lw)) + d_{im} d_{jk} \\
 & d_{vw} (f_{44}(jl, ux) + f_{45}(ju, lx)) + d_{im} d_{jk} d_{vx} (f_{46}(jl, uw) + f_{47} \\
 & (ju, lw)) + d_{im} d_{jl} d_{uw} (f_{48}(jk, vx) + f_{49}(jv, kx)) + d_{im} d_{jl} d_{ux} \\
 & (f_{50}(jk, vw) + f_{51}(jv, kw)) + d_{im} d_{jl} d_{vw} (f_{52}(jk, ux) + f_{53}(ju, \\
 & kx)) + d_{im} d_{jl} d_{vx} (f_{54}(jk, uw) + f_{55}(ju, kw)) + d_{ik} d_{uw} d_{vx} f_{56} \\
 & (jl, jm) + d_{il} d_{uw} d_{vx} f_{57}(jk, jm) + d_{im} d_{uw} d_{vx} f_{58}(jk, jl) + d_{jk} \\
 & d_{uw} d_{vx} (f_{59}(il, jm) + f_{60}(im, jl)) + d_{jl} d_{uw} d_{vx} (f_{61}(ik, jm) \\
 & + f_{62}(im, jk)) + d_{jm} d_{uw} d_{vx} (f_{63}(il, jk) + f_{64}(ik, jl)) \quad (A3.48)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VIII, X) : & (1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, -1, 0, 1, 0, 0, 0, \\
 & 0, 0, 1, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, -1, 0, 1, 0, 0, 0, 0, \\
 & 1, 0, -1, 0, 0, 0, 0, 0, -1, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, \\
 & -1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VIII, XI) : & (\frac{1}{2\sqrt{2}}, 3, 3, -3, -3, 0, 0, 3, 0, 0, 0, 0, -1, 3, -2, 3, \\
 & -3, 0, 0, 0, 1, 3, -1, -3, 3, 0, 0, 0, -1, -3, 1, -3, \\
 & 0, 0, 0, 0, 1, -3, 2, 0, -3, 0, 0, 0, 2, 0, 1, 0, 3, 0, \\
 & 0, 0, -2, 0, -1, -3, 3, 0, 3, 0, -3, 0, 3, -3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VIII, XII) : & (\frac{\sqrt{6}}{4}, -1, 1, -1, -1, 0, 0, 1, 0, -2, 0, -2, 1, 1, 0, 1, \\
 & -1, -2, 2, -2, 1, 1, -1, -1, 1, 2, -2, 2, -1, -1, 1, \\
 & -1, 0, 2, 0, 2, -1, -1, 0, 0, -1, 0, 2, 0, 0, 0, -1, \\
 & 0, 1, 0, -2, 0, 0, 0, 1, -1, 1, 0, 1, 0, -1, 0, 1, -1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VIII, XIII) : & (\frac{\sqrt{6}}{4}, -1, -1, -1, -1, 2, 2, -1, 2, 0, 0, 0, -1, -1, 0, \\
 & -1, -1, 0, 0, 0, 1, -1, 1, -1, -1, 0, 0, 0, 1, -1, 1, \\
 & -1, 2, 0, 0, 0, -1, -1, 0, 2, -1, 0, 0, 0, 0, 2, -1, \\
 & 2, -1, 0, 0, 0, 0, 2, -1, 1, 1, -2, 1, -2, 1, -2, 1, 1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (VIII, XIV) : & (\frac{1}{2\sqrt{2}}, -1, -1, -1, -1, 2, 2, -1, 2, 2, -4, 2, -1, -1, \\
 & 2, -1, -1, 2, 2, 2, -1, -1, -1, -1, -1, 2, 2, 2, -1, \\
 & -1, -1, -1, 2, 2, -1, 2, -1, -1, 2, 2, -1, -4, 2, -4, \\
 & 2, 2, -1, 2, -1, -4, 2, -4, 2, 2, -1, 1, 1, -2, 1, -2
 \end{aligned}$$

1, -2, 1, 1)

$$(IX, X) : \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, -2, 0, 2, 0, -1, 0, 1, 0, 2, \right. \\ 0, -2, 0, 1, 0, -1, 0, -2, 0, 2, 0, -1, 0, 1, 0, 2, 0, \\ \left. -2, 0, 1, 0, -1, 0, -2, 0, 2, 0, -1, 0, 1, 0, 2, 0, -2, \right. \\ \left. 0, 1, 0, -1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0 \right)$$

$$(IX, XI) : \left(\frac{1}{\sqrt{6}}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, 0, 0, \frac{3}{2}, -1, 3, -2, 3, -\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, -1, \frac{3}{2}, \right. \\ \left. -\frac{1}{2}, 3, -1, 3, -\frac{5}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -3, 1, -3, \frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \right. \\ \left. -\frac{3}{2}, 1, -3, 2, -3, \frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, 1, 0, \frac{1}{2}, 0, 1, 0, -2, 0, \frac{1}{2}, 0, \right. \\ \left. -\frac{1}{2}, 0, -1, 0, 2, 0, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, 0, \frac{3}{2}, 0, -\frac{3}{2}, 0, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right)$$

$$(IX, XII) : \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, 0, 0, -\frac{3}{2}, 1, 0, 0, 0, \frac{1}{2}, 0, -\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, \right. \\ \left. \frac{1}{2}, 0, 0, 0, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, 0, 0, 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, -1, \right. \\ \left. 0, 0, 0, -\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 0, 0, -\frac{1}{2}, 0, 0, 0, -1, 0, \frac{3}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, 0, \right. \\ \left. 0, 1, 0, -\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, 0, -\frac{3}{2}, 0, \frac{3}{2}, 0, -\frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right)$$

$$(IX, XIII) : \left(\frac{1}{2\sqrt{2}}, -1, -1, -1, -1, 2, 2, -1, 0, -2, 0, -2, 3, -1, \right. \\ \left. 0, -1, 1, -2, 2, -2, 1, -1, 1, -1, 1, -2, 2, -2, -1, \right. \\ \left. -1, 1, -1, 0, -2, 0, -2, 3, -1, 0, 2, -1, 4, -2, 4, -2, \right. \\ \left. 2, -1, 2, -1, 4, -2, 4, -2, 2, -1, 1, 1, 1, 1, -2, 1, \right. \\ \left. -2, 1, 1 \right)$$

$$(IX, XIV) : \left(\frac{\sqrt{6}}{4}, 1, 1, 1, 1, -2, -2, 1, 0, 0, 0, 0, 1, 1, -2, 1, -1, \right. \\ \left. 0, 0, 0, -1, 1, 1, 1, -1, 0, 0, 0, -1, 1, 1, 1, 0, 0, 0, \right. \\ \left. 0, 1, 1, -2, -2, 1, 0, 0, 0, 0, -2, 1, -2, 1, 0, 0, 0, 0, \right. \\ \left. -2, 1, -1, -1, 2, -1, 2, -1, 2, -1, -1 \right)$$

$$(III, IV) : \left(\frac{\sqrt{5}}{2}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, -1, 0, 0, 0, -1, 0, \right. \\ \left. 0, 0, 1, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, -1, 0, 0, 0, -1, 0, 0, 0, 1, \right. \\ \left. 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, -1, 0, 0, 0, -1, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, \right. \\ \left. 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0 \right)$$

$$(III, V) : \left(\frac{1}{2\sqrt{3}}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, -1, 0, 4, 0, 1, 0, -4, 0, 1, \right. \\ \left. 0, -4, 0, -1, 0, 4, 0, -1, 0, 4, 0, 1, 0, -4, 0, 1, 0, \right. \\ \left. -4, 0, -1, 0, 4, 0, -1, 0, 4, 0, 1, 0, -4, 0, 1, 0, -4, \right.$$

0,-1,0,4,0,0,0,0,0,0,0,0)

(III,VI) : ($\frac{1}{\sqrt{6}}$, -3, -3, 3, 3, 0, 0, -3, 2, 3, -2, 3, -2, -3, 2, -3,
1, 3, -1, 3, -1, -3, 1, 3, -1, -3, 1, 3, -1, 3,
-2, -3, 2, -3, 2, 3, -2, 0, -1, 0, 1, 0, 1, 0, -1, 0, 1,
0, -1, 0, -1, 0, 1, 3, -3, 0, -3, 0, 3, 0, -3, 3)

(III,VII): ($\frac{1}{\sqrt{2}}$, 1, 1, 1, 1, -2, -2, 1, 0, -1, 0, -1, 0, 1, 0, 1, -1,
-1, 1, -1, 1, 1, -1, 1, -1, -1, 1, -1, 1, 1, -1, 1, 0,
-1, 0, -1, 0, 1, 0, -2, 1, 2, -1, 2, -1, -2, 1, -2, 1,
2, -1, 2, -1, -2, 1, -1, -1, 2, -1, 2, -1, 2, -1, -1)

bb) Typen X/XI/XII/XIII/XIV mit den Typen X/XI/XII/XIII/XIV
(Dublett) und Typen IV/V/VI/VII mit den Typen IV/V/VI/
VII (Quartett):

$$2,4(X-XIV, IV-VII_{ijk}^{uv}, X-XIV, IV-VII_{lmn}^{wx}) = f_1(d_{il}d_{jm}d_{kn}($$

$$f_2d_{uw}F_{vx}+f_3d_{ux}F_{vw}+f_4d_{vw}F_{ux}+f_5d_{vx}F_{uw})+d_{uw}d_{vx}(f_6d_{il}d_{jm}F_{kn}$$

$$+f_7d_{il}d_{jn}F_{km}+f_8d_{il}d_{kn}F_{jm}+f_9d_{il}d_{km}F_{jn}+f_{10}d_{im}d_{jn}F_{kl}+f_{11}$$

$$d_{im}d_{kn}F_{jl}+f_{12}d_{jl}d_{km}F_{in}+f_{13}d_{jl}d_{kn}F_{im}+f_{14}d_{jm}d_{kn}F_{il})+d_{il}$$

$$d_{jm}d_{kn}(f_{15}(uw,vx)+f_{16}(ux,vw))+d_{il}d_{jm}d_{uw}(f_{17}(kn,vx)+f_{18}$$

$$(kv,nx))+d_{il}d_{jm}d_{ux}(f_{19}(kn,vw)+f_{20}(kv,nw))+d_{il}d_{jm}d_{vw}(f_{21}$$

$$(kn,ux)+f_{22}(ku,nx))+d_{il}d_{jm}d_{vx}(f_{23}(kn,uw)+f_{24}(ku,nw))+$$

$$d_{il}d_{jn}d_{uw}(f_{25}(km,vx)+f_{26}(kv,mx))+d_{il}d_{jn}d_{ux}(f_{27}(km,vw)$$

$$+f_{28}(kv,mw))+d_{il}d_{jn}d_{vw}(f_{29}(km,ux)+f_{30}(ku,mx))+d_{il}d_{jn}$$

$$d_{vx}(f_{31}(km,uw)+f_{32}(ku,mw))+d_{il}d_{kn}d_{uw}(f_{33}(jm,vx)+f_{34}$$

$$(jv,mx))+d_{il}d_{kn}d_{ux}(f_{35}(jm,vw)+f_{36}(jv,mw))+d_{il}d_{kn}d_{vw}$$

$$(f_{37}(jm,ux)+f_{38}(ju,mx))+d_{il}d_{kn}d_{vx}(f_{39}(jm,uw)+f_{40}(ju,mw)$$

$$)+d_{il}d_{km}d_{uw}(f_{41}(jn,vx)+f_{42}(jv,nx))+d_{il}d_{km}d_{ux}(f_{43}(jn,vw)$$

$$+f_{44}(jv,nw))+d_{il}d_{km}d_{vw}(f_{45}(jn,ux)+f_{46}(ju,nx))+d_{il}d_{km}$$

$$d_{vx}(f_{47}(jn,uw)+f_{48}(ju,nw))+d_{im}d_{jn}d_{uw}(f_{49}(kl,vx)+f_{50}$$

$$(kv,lx))+d_{im}d_{jn}d_{ux}(f_{51}(kl,vw)+f_{52}(kv,lw))+d_{im}d_{jn}d_{vw}$$

$$(f_{53}(kl,ux)+f_{54}(ku,lx))+d_{im}d_{jn}d_{vx}(f_{55}(kl,uw)+f_{56}(ku,lw))$$

$$\begin{aligned}
 & +d_{im}d_{kn}d_{uw}(f_{57}(jl,vx)+f_{58}(jv,lx))+d_{im}d_{kn}d_{ux}(f_{59}(jl,vw) \\
 & +f_{60}(jv,lw))+d_{im}d_{kn}d_{vw}(f_{61}(jl,ux)+f_{62}(ju,lx))+d_{im}d_{kn} \\
 & d_{vx}(f_{63}(jl,uw)+f_{64}(ju,lw))+d_{jl}d_{km}d_{uw}(f_{65}(in,vx)+f_{66} \\
 & (iv,nx))+d_{jl}d_{km}d_{ux}(f_{67}(in,vw)+f_{68}(iv,nw))+d_{jl}d_{km}d_{vw} \\
 & (f_{69}(in,ux)+f_{70}(iu,nx))+d_{jl}d_{km}d_{vx}(f_{71}(in,ux)+f_{72}(iu,nx) \\
 &)+d_{jl}d_{kn}d_{uw}(f_{73}(im,vx)+f_{74}(iv,mx))+d_{jl}d_{kn}d_{ux}(f_{75}(im,vw) \\
 & +f_{76}(iv,mw))+d_{jl}d_{kn}d_{vw}(f_{77}(im,ux)+f_{78}(iu,mx))+d_{jl}d_{kn} \\
 & d_{vx}(f_{79}(im,uw)+f_{80}(iu,mw))+d_{jm}d_{kn}d_{uw}(f_{81}(il,vx)+f_{82} \\
 & (iv,lx))+d_{jm}d_{kn}d_{ux}(f_{83}(il,vw)+f_{84}(iv,lw))+d_{jm}d_{kn}d_{vw} \\
 & (f_{85}(il,ux)+f_{86}(iu,lx))+d_{jm}d_{kn}d_{vx}(f_{87}(il,uw)+f_{88}(iu, \\
 & lw))+d_{il}d_{uw}d_{vx}(f_{89}(jm,kn)+f_{90}(jn,km))+d_{im}d_{uw}d_{vx}(f_{91} \\
 & (jl,kn)+f_{92}(jn,kl))+d_{in}d_{uw}d_{vx}(f_{93}(jl,km)+f_{94}(jm,kl)) \\
 & +d_{jl}d_{uw}d_{vx}(f_{95}(im,kn)+f_{96}(in,km))+d_{jm}d_{uw}d_{vx}(f_{97}(il,kn) \\
 & +f_{98}(in,kl))+d_{jn}d_{uw}d_{vx}(f_{99}(il,km)+f_{100}(im,kl))+d_{kl}d_{uw} \\
 & d_{vx}(f_{101}(im,jn)+f_{102}(in,jm))+d_{km}d_{uw}d_{vx}(f_{103}(il,jn)+ \\
 & f_{104}(in,jl))+d_{kn}d_{uw}d_{vx}(f_{105}(il,jm)+f_{106}(im,jl))) \quad (A3.49)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (X,X) & : (1,1,-\frac{1}{3},-\frac{1}{3},1,-1,1,-1,1,-1,1,-1,1,-1,1,-\frac{1}{3}, \\
 & -1,\frac{4}{3},1,-\frac{4}{3},1,-\frac{4}{3},-1,\frac{4}{3},1,-\frac{4}{3},-1,\frac{4}{3},-1,\frac{4}{3},1,-\frac{4}{3}, \\
 & -1,\frac{4}{3},1,-\frac{4}{3},1,-\frac{4}{3},-1,\frac{4}{3},1,-\frac{4}{3},-1,\frac{4}{3},-1,\frac{4}{3},1,-\frac{4}{3}, \\
 & -1,\frac{4}{3},1,-\frac{4}{3},1,-\frac{4}{3},-1,\frac{4}{3},1,-\frac{4}{3},-1,\frac{4}{3},-1,\frac{4}{3},1,-\frac{4}{3}, \\
 & -1,\frac{4}{3},1,-\frac{4}{3},1,-\frac{4}{3},-1,\frac{4}{3},1,-\frac{4}{3},-1,\frac{4}{3},-1,\frac{4}{3},1,-\frac{4}{3}, \\
 & -1,\frac{4}{3},1,-\frac{4}{3},1,-\frac{4}{3},-1,\frac{4}{3},1,-1,-1,1,1,-1,-1,1, \\
 & 1,-1,-1,1,1,-1,-1,1,1,-1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (X,XI) & : (\frac{1}{\sqrt{2}},0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0, \\
 & 4,0,-2,0,-4,0,1,0,2,0,-1,0,-1,0,-1,0,-2, \\
 & 0,1,0,2,0,-2,0,-4,0,2,0,4,0,-1,0,-2,0,1, \\
 & 0,2,0,1,0,2,0,-1,0,-2,0,2,0,4,0,-2,0,-4, \\
 & 0,1,0,2,0,-1,0,-2,0,-1,0,2,0,1,0,2,0,0, \\
 & 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0)
 \end{aligned}$$

$$0, \frac{1}{2}, 0, -1, 0, 0, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, -1, 0, -1, 0, -1, 1, 1, 0, \\ 1, 0, 1, -1, -1, -1, 1, -1, 1, 0, 0)$$

$$(XIII, XIII) : (1, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, -1, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, -1, -1, 1, \frac{1}{2}, -1, \frac{3}{2}, \\ -\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}, 0, -1, 0, \frac{1}{2}, -\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2}, 0, -1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \\ -\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, -\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2}, 0, \\ -1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2}, 0, -1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \\ \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, -1, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, -1, \frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, \\ -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, 1)$$

$$(XIII, XIV) : (\frac{\sqrt{3}}{2}, 0, -1, -1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, -1, 0, 1, 1, \\ -2, 1, 0, 0, 0, 0, -\frac{1}{2}, -2, 1, -\frac{1}{2}, 0, 0, 0, 0, 0, 1, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, \\ 0, 0, 0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 0, 0, 0, 0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 0, 0, 0, \\ 0, 0, 1, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 0, 0, 0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 0, 0, 0, 0, 1, \\ -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 0, 0, 0, 0, 1, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, \\ 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$$

$$(XIV, XIV) : (1, 1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, -1, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, -1, -1, 1, -\frac{1}{2}, -1, \\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, -1, -1, 2, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \\ -\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4}, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \\ -\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4}, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4}, \\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4}, -1, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4}, \\ -1, \frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \\ -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, 1)$$

$$(IV, IV) : (1, 1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 1, -1, 1, -1, 1, -1, 1, -1, 1, -1, 1, -\frac{1}{4}, -1, \frac{5}{4}, \\ \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, 0, -1, 0, 1, -\frac{5}{4}, \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, 0, 1, 0, -1, \frac{5}{4}, -1, 0, -1, \\ 0, -1, 0, 1, -\frac{5}{4}, \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, 0, 1, 0, -1, \frac{5}{4}, \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, 0, -1, 0, 1, \\ -\frac{5}{4}, \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, 0, 1, 0, -1, \frac{5}{4}, -\frac{1}{4}, 0, -\frac{1}{4}, 0, -1, 0, 1, -\frac{5}{4}, \frac{1}{4}, \\ 0, \frac{1}{4}, 0, 1, 0, -1, \frac{5}{4}, -1, 0, -1, 0, -1, 0, 1, -1, -1, 1, 1, -1, \\ -1, 1, 1, -1, -1, 1, 1, -1, -1, 1, 1, -1)$$

$$(IV, V) : (\frac{\sqrt{15}}{4}, 0, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, -\frac{1}{3}, -1, \\ \frac{4}{3}, -1, 0, 0, 0, 0, \frac{1}{3}, 1, -\frac{4}{3}, 1, 0, 0, 0, 0, -\frac{1}{3}, -1, \frac{4}{3}, -1, 0, \\ 0, 0, 0, \frac{1}{3}, 1, -\frac{4}{3}, 1, 0, 0, 0, 0, -\frac{1}{3}, -1, \frac{4}{3}, -1, 0, 0, 0, 0, \frac{1}{3},$$

- $1, -\frac{4}{3}, 1, 0, 0, 0, 0, -\frac{1}{3}, -1, \frac{4}{3}, -1, 0, 0, 0, 0, \frac{1}{3}, 1, -\frac{4}{3}, 1,$
 $0, 0, 0, 0, -\frac{1}{3}, -1, \frac{4}{3}, -1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,$
 $0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$
- (IV, VI) : ($\frac{50}{4}$, $0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, \frac{2}{3}, 0, -\frac{2}{3},$
 $0, 0, 0, 0, 0, \frac{1}{3}, 0, \frac{1}{3}, 0, 0, 0, 0, -\frac{1}{3}, 0, \frac{1}{3}, 0, 0, 0, 0, 0,$
 $-\frac{2}{3}, 0, \frac{2}{3}, 0, 0, 0, 0, 0, -\frac{1}{3}, 0, \frac{1}{3}, 0, 0, 0, 0, \frac{1}{3}, 0, -\frac{1}{3}, 0,$
 $0, 0, 0, 0, \frac{2}{3}, 0, -\frac{2}{3}, 0, 0, 0, 0, 0, \frac{1}{3}, 0, -\frac{1}{3}, 0, 0, 0, \frac{1}{3},$
 $0, -\frac{1}{3}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,$
 $0, 0, 0)$
- (IV, VII) : ($\frac{10}{4}$, $0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,$
 $0, 0, 0, 0, -1, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, -1, 0, 0, 0, 0, 0, 0,$
 $0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, -1, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 1, 0, -1, 0, 0, 0,$
 $0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, -1, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, -1, 0, 1,$
 $0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$
- (V, V) : ($1, 1, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, 1, -1, 1, -1, 1, -1, 1, -1, 1, -1, 1, -\frac{1}{4}, -1,$
 $\frac{1}{12}, \frac{1}{4}, -\frac{1}{3}, \frac{1}{4}, -\frac{1}{3}, -1, \frac{4}{3}, 1, -\frac{1}{12}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{3}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{3}, 1, -\frac{4}{3}, -1, \frac{1}{12},$
 $\frac{1}{4}, -\frac{1}{3}, \frac{1}{4}, -\frac{1}{3}, -1, \frac{4}{3}, 1, -\frac{1}{12}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{3}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{3}, 1, -\frac{4}{3}, -1, \frac{1}{12}, \frac{1}{4},$
 $-\frac{1}{3}, \frac{1}{4}, -\frac{1}{3}, -1, \frac{4}{3}, 1, -\frac{1}{12}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{3}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{3}, 1, -\frac{4}{3}, -1, \frac{1}{12}, \frac{1}{4}, -\frac{1}{3},$
 $\frac{1}{4}, -\frac{1}{3}, -1, \frac{4}{3}, 1, -\frac{1}{12}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{3}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{3}, 1, -\frac{4}{3}, -1, \frac{1}{12}, \frac{1}{4}, -\frac{1}{3}, \frac{1}{4},$
 $-\frac{1}{3}, -1, \frac{4}{3}, 1, -1, -1, 1, 1, -1, -1, 1, 1, -1, -1, 1, 1, -1,$
 $-1, 1, 1, -1)$
- (V, VI) : ($\frac{1}{6\sqrt{2}}$, $0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, -1, 0, 2, 0,$
 $8, 0, -8, 0, -1, 0, 1, 0, 4, 0, -4, 0, 1, 0, -1, 0, -4, 0, 4, 0,$
 $2, 0, -2, 0, -8, 0, 8, 0, 1, 0, -1, 0, -4, 0, 4, 0, -1, 0, 1, 0,$
 $4, 0, -4, 0, -2, 0, 2, 0, 8, 0, -8, 0, -1, 0, 1, 0, 4, 0, -4, 0,$
 $1, 0, -1, 0, -4, 0, 4, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,$
 $0, 0, 0)$
- (V, VII) : ($\frac{1}{\sqrt{6}}$, $0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,$
 $0, 0, 0, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}, 0, -2, 0, 2, 0, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, 2, 0, -2, 0, 0,$
 $0, 0, 0, 0, 0, 0, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}, 0, -2, 0, 2, 0, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, 2, 0,$

5. Literaturverzeichnis

- 1) T.Koopmans, *Physica*, 1, 104 (1934)
- 2) W.G.Richards, *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 2, 419 (1969)
- 3) D.P.Chong, F.G.Herring, D.McWilliams, *J. Chem. Phys.*, 61, 78 (1974)
- 4) L.S.Cederbaum, G.Hohlneicher, W.von Niessen, *Chem. Phys. Lett.*, 18, 503 (1973)
- 5) C.C.J. Roothaan, *Rev. mod. Physics*, 32, 179 (1960)
- 6) M.M.Courtiere, J.Demuyne, A.Veillard, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 27, 281 (1972)
- 7) P.S.Bagus, I.P.Batra, E.Clementi, *Chem. Phys. Lett.*, 23, 305 (1973)
- 8) R.L.Ellis, H.H.Jaffe, C.A.Masmanidis, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 2623 (1974)
- 9) A.J.Lorquet, J.C.Lorquet, *J. Chem. Phys.*, 49, 4955 (1968)
- 10) D.P.Chong, F.G.Herring, D.McWilliams, *Trans. Faraday Soc.*, II, 1974, 193
- 11) V.Kvasnicka, I.Hubac, *J. Chem. Phys.*, 60, 4483 (1974)
- 12) I.Hubac, V.Kvasnicka, A.Holubec, *Chem. Phys. Lett.*, 23, 381 (1973)
- 13) L.S.Cederbaum, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 31, 239 (1973)
- 14) L.S.Cederbaum, *J. Phys.*, B8, 290 (1975)
- 15) B.T.Pickup, O.Goscinski, *Mol. Phys.*, 26, 1013 (1973)
- 16) G.Hohlneicher, F.Ecker, L.S.Cederbaum in D.A.Shirley, "Electron Spectroscopy", (North Holland Publishing Company, Amsterdam-London 1972)
- 17) F.Pauzat, J.Ridard, P.Millie, *Intern. J. Quantum Chem.*, 7, 185 (1973)
- 18) F.Pauzat, J.Ridard, P.Millie, *Mol. Phys.*, 24, 1039 (1972)
- 19) A.J.Duben, L.Goodman, H.Ö.Pamuk, O.Sinanoglu, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 30, 177 (1973)
- 20) T.Kobayashi, *J. Electr. Spectrosc. and Relat. Phenom.*, 9, 381 (1976)
- 21) M.F.Guest, I.H.Hillier, V.R.Saunders, M.H.Wood, *Proc. Roy. Soc. London*, A333, 201 (1973)
- 22) J.A.Pople, D.L.Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", (McGraw-Hill, New York 1970)
- 23) J.Del Bene, H.H.Jaffe, *J. Chem. Phys.*, 48, 1807 (1968)
- 24) K.-W.Schulte, A.Schweig, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 33, 19 (1974)
- 25) M.J.S.Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", (McGraw-Hill, New York 1969)

- 26) J.A.Pople, D.P.Santry, G.A.Segal, J. Chem. Phys., 43, S129 (1965)
- 27) M.J.S.Dewar, W.Thiel, J. Am. Chem. Soc., 99, 4899 (1977)
- 28) G.Lauer, K.-W.Schulte, A.Schweig, unveröffentlicht
- 29) D.B.Neumann, H.Basch, R.L.Kornegay, L.C.Synder, I.W.Moscowitz, C.Hornback, S.P.Liebmann, Programmsystem POLYATOM, Quantum Chemistry Program Exchange, Nr.199, Indiana University, Bloomington, USA
- 30) D.W.Turner, C.Baker, A.D.Baker, C.R.Brundle, "Molecular Photoelectron Spectroscopy", (Wiley-Interscience, London 1970)
- 31) N.Knöpfel, T.Olbricht, A.Schweig, Chemie in unserer Zeit, 5, 65 (1971)
- 32) J.H.D.Eland, "Photoelectron Spectroscopy", (Butterworth & Co, London 1974)
- 33) C.R.Brundle, M.B.Robin in F.Nachod and G.Zuckerman (Herausgeber) "Determination of Organic Structure by Physical Methods", Bd.3, (Academic Press, New York 1971)
- 34) T.A.Carlson, "Photoelectron and Auger Spectroscopy", (Plenum Press, New York-London 1975)
- 35) P.O.Löwdin, Phys. Rev., 97, 1474 (1955)
- 36) E.Schrödinger, "Abhandlungen zur Wellenmechanik", (J.A.Barth, Leipzig 1927)
- 37) M.Born, J.R.Oppenheimer, Ann. Physik, 84, 457 (1927)
- 38) R.Daudel, R.Lefebvre, C.Moser, "Quantum Chemistry", (Interscience, New York 1961)
- 39) L.Zülicke, "Quantenchemie Bd.1", (VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973)
- 40) C.C.J.Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951)
- 41) G.G.Hall, Proc. Roy. Soc. London, A205, 541 (1951)
- 42) S.F.Boys, Proc. Roy. Soc. London, A200, 542 (1950)
- 43) R.G.Parr, "The Quantum Theory of Electronic Structure", (Benjamin, New York 1963)
- 44) R.Pariser, J. Chem. Phys., 24, 250 (1956)
- 45) H.Margenau, G.M.Murphy, "Die Mathematik für Physik und Chemie", Bd.1, (B.G.Teubner Verlag, Leipzig 1964)
- 46) L.Brillouin, "Les Champs Self Consistents de Hartree et de Fock", (Herman et Cie, Paris 1934)
- 47) R.E.Watson, Phys. Rev., 119, 170 (1960)
- 48) K.-W.Schulte, Marburg 1977
- 49) P.C.Hariharan, J.A.Pople, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 28, 213

(1973)

- 50) R.Pariser, R.G.Parr, J. Chem. Phys., 21, 466 (1953)
- 51) J.A.Pople, Trans. Farad. Soc., 49, 1375 (1953)
- 52) G.Lauer, Diplomarbeit Marburg 1973
- 53) M.Jungen, Chem. Phys. Lett., 21, 68 (1973)
- 54) F.L.Pilar, "Elementary Quantum Chemistry", (McGraw-Hill, New York 1968)
- 55) E.U.Condon, G.H.Shortley, "The Theory of Atomic Spectra", (University Press, Cambridge 1957)
- 56) P.Carsky, R.Zahradnik, Fortschr. Chem. Forschung, 43, 1 (1973)
- 57) H.C.Longuet-Higgins, J.A.Pople, Proc. Phys. Soc. London, A68, 591 (1955)
- 58) W.G.Richards, J.A.Horsley, "Ab initio Molecular Orbital Calculations for Chemists", (Claredon Press, Oxford 1970)
- 59) J.A.Pople, Proc. Phys. Soc. London, A68, 81 (1955)
- 60) G.G.Hall, Symp. Mol. Photoelec. Spectrosc., S.7, (1972)
- 61) K.-W.Schulte, Diplomarbeit Marburg 1973
- 62) F.Grimaldi, J. Chem. Phys., 43, 559 (1965)
- 63) J.L.Whitten, M.Hackmeyer, J. Chem. Phys., 51, 5584 (1969)
- 64) R.J.Buenker, S.D.Peyerimhoff, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 35, 33 (1974)
- 65) B.Huron, J.P.Malrieu, P.Rancurel, J. Chem. Phys., 58, 5745 (1973)
- 66) O.Sinanoglu, J.Chem. Phys., 36, 706 und 3198 (1962)
- 67) C.Moller, M.S.Plesset, Phys. Rev., 46, 618 (1934)
- 68) P.S.Epstein, Phys. Rev., 28, 695 (1926)
- 69) R.K.Nesbet, Proc. Roy. Soc., A230, 312 und 922 (1953)
- 70) H.P.Kelly, Phys. Rev., 136, 896 (1964)
- 71) L.Praud, B.Levy, P.Millie', G.Berthier, Int. J. Quantum Chem., 1, 185 (1973)
- 72) P.Claverie, S.Diner, J.P.Malrieu, Int. J. Quantum Chem., 1, 151 (1967)
- 73) B.Huron, J.P.Malrieu, P.Rancurel, J. Chem. Phys., 58, 5745 (1973)
- 74) P.Rancurel, B.Huron, L.Praud, J.P.Malrieu, G.Berthier, J. Mol. Spectr., 60, 259 (1976)
- 75) Z.Gershgorin, I.Shavitt, Int. J. Quantum Chem., 2, 751 (1968)
- 76) W.Adams, Chem. Phys. Lett., 9, 199 (1971)
- 77) P.O.Löwdin, Advan. Chem. Phys., 2, 207 (1959)
- 78) G.A.Segal, R.W.Wetmore, Chem. Phys. Lett., 32, 556 (1975)
- 79) B.Roos, Chem. Phys. Lett., 15, 153 (1972)

- 80) I. Roeggen, Chem. Phys. Lett., 31, 271 (1975)
- 81) P. A. M. Dirac, "The Principles of Quantum Mechanics", 4. Aufl., (Claredon Press, Oxford 1967)
- 82) H. Meyer, Dissertation, Marburg 1974
- 83) H. L. Hase, Dissertation, Marburg 1974
- 84) P. O. Löwdin, J. Chem. Phys., 18, 365 (1950)
- 85) G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, Chem. Phys. Lett., 32, 163 (1975)
- 86) G. Lauer, W. Schäfer, A. Schweig, Chem. Phys. Lett., 33, 312 (1975)
- 87) H. L. Hase, Marburg 1977
- 88) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, J. Chem. Phys., 54, 724 (1971)
- 89) R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, Chem. Phys., 9, 75 (1975)
- 90) G. D. Purvis, Y. Öhrn, J. Chem. Phys., 60, 4063 (1974)
- 91) D. P. Chong, F. G. Herring, D. McWilliams, J. Chem. Phys., 61, 958 (1974)
- 92) L. S. Cederbaum, G. Hohlneicher, W. von Niessen, Mol. Phys., 26, 1405 (1973)
- 93) L. S. Cederbaum, W. von Niessen, J. Chem. Phys., 62, 3824 (1975)
- 94) L. S. Cederbaum, W. Domcke, W. von Niessen, Chem. Phys. Lett., 34, 60 (1975)
- 95) M. J. S. Dewar, H. W. Kollmar, J. Am. Chem. Soc., 97, 2934 (1975)
- 96) L. E. Sutton, "Tables of Interatomic Distances", (The Chemical Society, London 1958, Suppl. 1965)
- 97) G. Herzberg, "Diatomic Molecules", (D. van Nostrand, Princeton N.J. 1950)
- 98) J. Collman, B. P. Stoicheff, Canad. J. Phys., 35, 373 (1957)
- 99) K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne, Y. Baer, "ESCA Applied to Free Molecules", (North Holland Publishing & Co. 1969)
- 100) U. Gelius, E. Basilier, S. Svensson, T. Bergmark, K. Siegbahn, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom., 2, 405 (1974)
- 101) W. Meyer, Int. J. Quantum Chem., 55, 341 (1971)
- 102) D. P. Chong, F. G. Herring, D. McWilliams, J. Chem. Phys., 61, 3567 (1974)
- 103) S. Prime, M. A. Robb, Chem. Phys. Lett., 47, 527 (1977)
- 104) T. T. Chen, W. D. Smith, J. Simons, Chem. Phys. Lett., 26, 296 (1974)
- 105) R. G. Carrell, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom., 6, 281 (1976)
- 106) T. X. Carroll, D. T. Thomas, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom., 10, 215 (1977)

- 107) C.R.Brundle, M.B.Robin, N.A.Kuebler, H.Basch, J. Am. Chem. Soc., 94, 1451 (1972)
- 108) W.Domcke, L.S.Cederbaum, Chem. Phys. Lett., 31, 582 (1975)
- 109) z.B. R.C.Bingham, M.J.S.Dewar, D.H.Lo, J. Am. Chem. Soc., 97, 1285 (1975)
- 110) C.Fridh, L.Åsbrink, E.Lindholm, Chem. Phys. Lett., 15, 7 (1972)
- 111) M.J.S.Dewar, W.Thiel, J. Am. Chem. Soc., 99, 4907 (1977)
- 112) G.Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol.III, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules", (D.van Nostrand, New York 1966)
- 113) R.N.Dixon, Mol. Phys., 20, 113 (1971)
- 114) A.W.Potts, W.C.Price, Proc. Roy. Soc., A326, 165 (1972)
- 115) J.W.Rabalais, A.Katrib, Mol. Phys., 27, 923 (1974)
- 116) D.R.Lide, Jr., D.Christensen, J. Chem. Phys., 35, 1374 (1961)
- 117) U.Weidner, A.Schweig, J. Organomet. Chem., 39, 261 (1972)
- 118) A.Almenningen, I.M.Anfinsen, A.Haaland, Acta Chem. Scand., 24, 43 (1970)
- 119) D.C.Frost, J.S.Sandhu, Indian J. Chem., 9, 1105 (1971)
- 120) E.Haselbach, E.Heilbronner, Helv. Chim. Acta, 53, 684 (1970)
- 121) L.R.H.Scharpen, V.W.Laurie, J. Chem. Phys., 39, 1732 (1963)
- 122) M.Beez, G.Bieri, H.Bock, E.Heilbronner, Helv. Chim. Acta, 56, 1028 (1973)
- 123) O.Bastiansen, F.N.Fritsch, K.H.Medlery, Acta Cryst., 17, 538 (1964)
- 124) H.Basch, M.B.Robin, N.A.Kuebler, C.Baker, D.W.Turner, J. Chem. Phys., 51, 52 (1969)
- 125) P.H.Kasai, R.J.Myers, D.F.Eggers, Jr., K.B.Wiberg, J. Chem. Phys., 30, 512 (1959)
- 126) M.B.Robin, H.Basch, N.A.Kuebler, K.B.Wiberg, G.B.Ellison, J. Chem. Phys., 57, 1758 (1972)
- 127) B.Bak, J.J.Led, L.Nygaard, J.Rastrup-Andersen, S.O.Soerensen, J. Mol. Struct., 3, 369 (1969)
- 128) P.Bischof, E.Heilbronner, Helv. Chim. Acta, 53, 1677 (1970)
- 129) M.I.Davis, T.W.Muecke, J. Phys. Chem., 74, 1104 (1970)
- 130) J.F.Chiang, S.H.Bauer, J. Am. Chem. Soc., 91, 1898 (1969)
- 131) P.Bischof, J.Hashmall, E.Heilbronner, V.Hornung, Helv. Chim. Acta, 52, 1745 (1969)
- 132) R.D.Suenram, M.D.Harmony, J. Am. Chem. Soc., 95, 4506 (1973)

- 133) P.J.Harman, J.E.Kent, T.H.Gan, J.B.Peel, G.D.Willet, J. Am. Chem. Soc., 99, 943 (1977)
- 134) L.H.Scharpen, V.W.Laurie, J.Chem. Phys., 43, 2765 (1965)
- 135) C.Fridh, L.Åsbrink, E.Lindholm, Chem. Phys. Lett., 15, 408 (1969)
- 136) H.Oberhammer, S.H.Bauer, J. Am. Chem. Soc., 91, 10 (1969)
- 137) G.Bieri, E.Heilbronner, M.J.Goldstein, R.S.Leight, U.S.Lipton, Tetrahedron Lett., 1975, 58
- 138) A.Yokozeki, K.Kuchitsu, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2356 (1971)
- 139) R.W.Hoffmann, R.Schüttler, W.Schäfer, A.Schweig, Angew. Chem., 84, 533 (1972)
- 140) E.Heilbronner, H.D.Martin, Helv. Chim. Acta, 55, 1490 (1972)
- 141) A.Skancke, Acta Chem. Scand., 22, 3239 (1968)
- 142) E.Heilbronner, R.Gleiter, H.Hopf, V.Hornung, A.de Meijere, Helv. Chim. Acta, 54, 783 (1971)
- 143) P.A.Baran, R.D.Brown, F.R.Burden, P.J.Domaille, J.E.Kent, J. Mol. Spectr., 43, 401 (1972)
- 144) M.Klessinger, Angew. Chem., 84, 544 (1972)
- 145) A.W.Hanson, Acta Cryst., 19, 19 (1965)
- 146) R.Boschi, E.Clar, W.Schmidt, J. Chem. Phys., 60, 4406 (1974)
- 147) T.E.Turner, J.A.Howe, J. Chem. Phys., 24, 924 (1956)
- 148) G.L.Cunningham, A.W.Boyd, R.J.Myers, W.D.Gwinn, J. Chem. Phys., 19, 676 (1951)
- 149) A.Schweig, W.Thiel, Chem. Phys. Lett., 21, 541 (1973)
- 150) B.Bak, D.Christensen, W.B.Dixon, L.Hansen-Nygaard, J.Rastrup-Andersen, M.Schöttländer, J. Mol. Spectr., 9, 124 (1962)
- 151) P.J.Derrick, L.Åsbrink, O.Edqvist, B.-Ö.Jansson, E.Lindholm, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 6, 171 (1971)
- 152) B.Bak, D.Christensen, J.Rastrup-Andersen, E.Tannenbaum, J. Chem. Phys., 25, 892 (1956)
- 153) P.J.Derrick, L.Åsbrink, O.Edqvist, B.-Ö.Jansson, E.Lindholm, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 6, 177 (1971)
- 154) B.Bak, L.Hansen-Nygaard, J.Rastrup-Andersen, J. Mol. Spectr., 2, 361 (1968)
- 155) J.Almlöf, B.Roos, U.Wahlgrén, J.Johannsen, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom., 2, 51 (1973)
- 156) T.C.Wang, L.S.Bartell, J. Chem. Phys., 61, 2840 (1974)
- 157) C.Batich, E.Heilbronner, V.Hornung, A.J.Ashe III, D.T.Clark, U.T.Cobley, D.Kilcast, I.Scanlan, J. Am. Chem. Soc., 95, 928 (1973)

158) J.Trotter,Acta Cryst.,13,86 (1960)

159) H.Hahn,J.Radloff,Elektron. Rechenanl.,14,128 (1972)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Armin Schweig,
danke ich für das interessante Thema und für seine wissen-
schaftliche Förderung dieser Arbeit.

Weiterhin bin ich Herrn Dr. Lothar Hase für seine Hilfe bei
der Durchführung der ab initio-Rechnungen und allen Mitgliedern
unseres Arbeitskreises, insbesondere Herrn Karl-Wilhelm Schulte,
für wertvolle Diskussionen und die Bereitstellung von Computer-
programmen dankbar.

LEBENS LAUF

Günther Lauer, geboren am 4.1.1949 in Frankenberg/Eder

1955-1959 Besuch der Volksschule "In der Römerstadt" in Frankfurt/Main.

1959-1963 Besuch des Ziehen-Gymnasiums in Frankfurt/Main.

1963-1968 Besuch der Heimschule Weierhof am Donnersberg in Marnheim/Pfalz.

22.6.1968 Abitur im mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig der Heimschule Weierhof.

15.10.1968 Beginn des Chemiestudiums an der Philipps-Universität Marburg/Lahn.

6.10.1970 Vordiplomprüfung in Chemie an der Philipps-Universität.

18.12.1972 Hauptdiplomprüfung in Chemie an der Philipps-Universität.

1973-1974 Diplomarbeit in der Gruppe von Prof. Dr. Schweig am Fachbereich Physikalische Chemie mit dem Thema "Ein CI-Verfahren zur Berechnung molekularer Ionisierungspotentiale".

25.5.1974 Diplom in Chemie.
Anschließend Beginn der Arbeiten zur Dissertation.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten: Aurich, Berndt, Bock, Dehnicke, Dimroth, Försterling, Hoffmann, Kirmse, Kuhn, Madelung, Mahr, Maier, Nöth, Perst, Reichardt, Reinen, Schmid, Schmidt, Schweig, Starke, Stuke.

